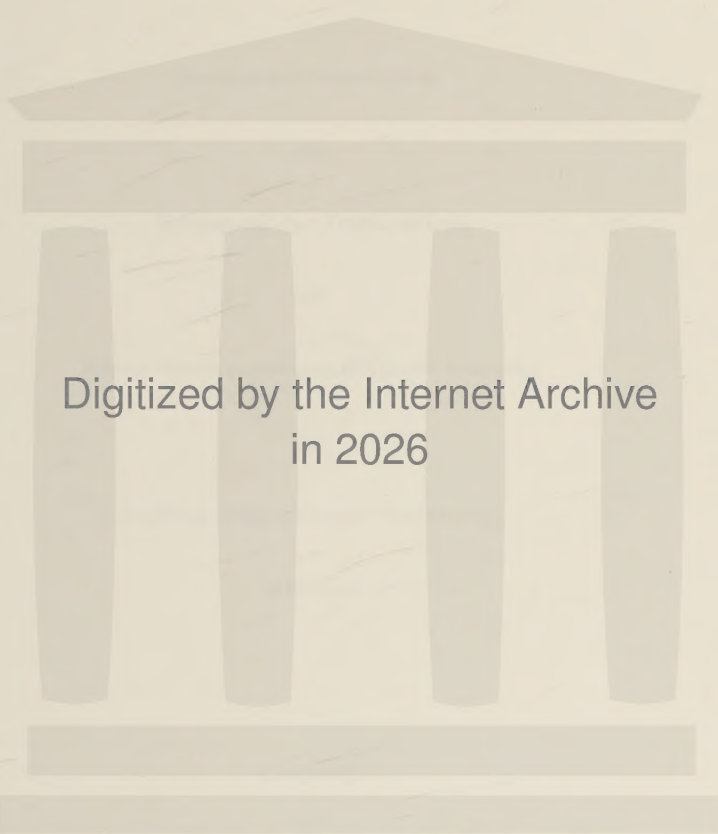


**Zur Kenntnis
einer neuen Modifikation
des Siliciums**

Nils Wiberg

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555618_0023

Zur Kenntnis einer neuen Modifikation des Siliciums

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Nils Wiberg

aus

Karlsruhe

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. J. Goubeau
Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 1961

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1959 bis Dezember 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. -Ing. Dr. h. c. E. WIBERG durchgeführt.

Meinem lieben Vater

Prof. Dr. -Ing. Dr. h. c. E. Wiberg

möchte ich an dieser Stelle herzlich danken für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die vielen wertvollen Ratschläge und Diskussionen während meiner Doktorzeit.

Ich danke weiterhin Herrn Prof. Dr. A. FAESSLER, dem Leiter des 1. Physikalischen Instituts der Universität München, für die grosse Hilfe bei der Lösung der physikalischen Probleme dieser Arbeit. Erst die von ihm speziell entwickelte Methode der Aufnahme des $K\alpha$ -Röntgenemissionsspektrums von Elementen der 3. Periode gestattete es, eine Reihe von Fragen, die während der Arbeit auftraten, eindeutig zu lösen.

Herr Prof. Dr. MENZER, der Leiter des Kristallographischen Instituts der Universität München, war mir bei der Lösung kristallchemischer Fragen, die im Zuge der Doktorarbeit auftauchten, stets ein zu verehrender Lehrer und Ratgeber, wofür ich ihm hier herzlich danken möchte.

Die zufriedenstellende Durchführung vieler praktischer Hilfsarbeiten verdanke ich dem sorgfältigen Können von Fräulein Gertrud KRAUSS.

Zuletzt möchte ich Herrn Glasbläser OCHS dafür Dank sagen, dass er vor keinem noch so schwierigen glasbläserischen Problem zurückschreckte und mit grosser Geduld komplizierteste Glasapparaturen herstellte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
2. <u>Darstellung und Eigenschaften der Silicide des Calciums</u>	4
2.1 <u>Einleitung</u>	4
2.2 <u>Darstellung der Silicide des Calciums</u>	9
22.1 Kritische Bemerkungen zur Literatur	9
22.2 Untersuchungen zur Darstellung der Silicide des Calciums	12
222.1 Darstellung von Calciumdisilicid	12
222.2 Darstellung von Calciummonosilicid	15
222.3 Darstellung von Dicalciumsilicid	17
22.3 Zusammenfassung und Ausblick	18
2.3 <u>Physikalische Eigenschaften der Silicide des Calciums</u>	21
23.1 Über die Bedeutung von K_{α} -Röntgenspektren	22
23.2 Zur Aufnahmetechnik	23
23.3 K_{α} -Röntgenemissionsspektren der Silicide des Calciums	23
23.4 Diskussion der Ergebnisse	24
2.4 <u>Chemische Eigenschaften der Silicide des Calciums</u>	26
24.1 <u>Reaktionen der Calciumsilicide mit Säuren und Basen</u>	26
241.1 Verhalten gegen Wasser	26
241.2 Verhalten gegen HCl in protonenaktiven Lösungsmitteln	26
2412.1 Einwirkung von konzentrierter Ammonchlorid-Lösung	26
2412.2 Einwirkung von verdünnter Salzsäure	29
2412.3 Einwirkung von konzentrierter Salzsäure	36
2412.4 Einwirkung von absolut alkoholischer Salzsäure	37
241.3 Verhalten gegen HCl in protoneninaktiven Lösungsmitteln	39
2413.1 Einwirkung absolut ätherischer Salzsäure	40
2413.2 Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Calciumdisilicid in Kieselsäuretetraalkylester	40
24132.1 Der Gang der Wasserstoffentwicklung	42
24132.2 Quantitative Aufarbeitung des in Kieselsäuretetramethyl- ester entstehenden Produktes	46
24132.3 Eigenschaften des Polymethoxysilins II	48
2413.3 Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Calciummonosilicid in Kieselsäuretetraäthylester	53
241.4 Verhalten gegen Essigsäure	54
241.5 Verhalten gegen Basen	55

24.2 <u>Reaktionen der Calciumsilicide mit Halogenen und halogen- abgebenden Reagentien im Hinblick auf die Darstellung einer neuen Siliciummodifikation</u>	56
242.1 Einwirkung von Chlor und Brom	56
242.2 Einwirkung von Metallchloriden und -bromiden	56
2422.1 Reaktion von CaSi_n mit Zinntetrabromid	59
2422.2 Reaktion von CaSi_n mit Diphenylzinndichlorid	60
2422.3 Reaktion von CaSi_n mit Zinntetrachlorid	60
242.3 Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff	63
2423.1 Reaktion von Bromwasserstoff mit CaSi_n	63
2423.2 Reaktion von Chlorwasserstoff mit CaSi_n	64
24232.1 Der Umsatz von CaSi_2 mit Chlorwasserstoff	65
24232.2 Der Umsatz von CaSi mit Chlorwasserstoff	69
24.3 Zusammenfassung der Reaktionen der Calciumsilicide	71
3. <u>Zur Kenntnis einer neuen Modifikation des Siliciums</u>	75
3.1 Darstellungsmöglichkeiten des aktiven Siliciums	75
31.1 Die Reaktionstemperatur	76
31.2 Die Reaktionsdauer	76
31.3 Die Korngrösse	77
31.4 Zusammenfassung	78
3.2 <u>Physikalische Eigenschaften des aktiven Siliciums</u>	79
3.3 <u>Chemische Eigenschaften des ungesättigten Siliciums</u>	80
33.1 Reaktion des ungesättigten Siliciums mit wässrigen Basen	80
33.2 Reaktion des ungesättigten Siliciums mit Salzsäure	81
33.3 Reaktion des ungesättigten Siliciums mit Luftsauerstoff	82
33.4 Reaktion des ungesättigten Siliciums mit Chlorwasserstoff	83
33.5 Reaktion des ungesättigten Siliciums mit Chlor	86
3.4 <u>Zur Frage der Konstitution der neuen Modifikation des Siliciums</u>	86
4. <u>Experimentelle Einzelheiten und Beschreibung der Versuche</u>	89
4.1 <u>Analysenmethoden</u>	89
41.1 Quantitative Bestimmung des Siliciums	89
411.1 Wasserstoffmethode	89
411.2 Fällungsmethode	90
411.3 Verbrennungsmethode	90
41.2 Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff	91

	Seite
41.3 Quantitative Bestimmung des Calciums	91
4.2 <u>Beschreibung der Versuche</u>	91
42.1 Darstellung der Calciumsilicide	91
421.1 Experimentelles	91
421.2 Analysenmethoden	92
421.3 Versuchsteil	93
<u>Versuche 1 - 9:</u> Darstellung von CaSi_2	93
<u>Versuche 10-12:</u> Darstellung von CaSi	95
<u>Versuche 13-15:</u> Darstellung von Ca_2Si	96
421.4 Ergebnis	96
42.2 Verhalten der Calciumsilicide gegen HCl in protonenaktiven Lösungsmitteln	97
<u>Versuch 16, 17:</u> Einwirkung einer konzentriert wässrigen Ammonchlorid-Lösung auf CaSi_2	97
<u>Versuch 18:</u> Bildung und alkalische Zersetzung von Siloxen nach H. KAUTSKY	98
<u>Versuch 19:</u> Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf CaSi_2 . .	100
<u>Versuch 20:</u> Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf CaSi_2	100
<u>Versuch 21:</u> Einwirkung verdünnter Salzsäure auf CaSi	101
<u>Versuch 22:</u> Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in n-Butylalkohol . .	101
42.3 Verhalten der Calciumsilicide gegen HCl in protoneninaktiven Lösungsmitteln	102
423.1 Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in verschiedenen polaren Lösungs- mitteln	102
4231.1 Experimentelles	102
4231.2 Versuchsteil	104
<u>Versuche 23, 24:</u> Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in Dimethyl- glykoläther und n-Dibutyläther	104
<u>Versuch 25:</u> Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in Kieselsäure- tetraäthylester	104
<u>Versuch 26:</u> Umsetzung von Kieselsäuretetraäthylester mit HCl	105
<u>Versuch 27:</u> Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in n-Butylalkohol/ Kieselsäureester	105
423.2 Quantitative Verfolgung der Reaktion von HCl mit CaSi_2 und CaSi in Kieselsäuretetraalkylester	106
4232.1 Experimentelles	106
4232.2 Versuchsteil	108

<u>Versuch 28-31:</u> Bestimmung von Primär- und Sekundärwasserstoff des Produktes aus CaSi_2 und HCl in Kieselsäuremethylester	108
<u>Versuch 32, 33:</u> Bestimmung von Primär- und Sekundärwasserstoff des Produktes aus CaSi_2 und HCl in Kieselsäureäthylester	109
<u>Versuch 34:</u> Bestimmung von Primär- und Sekundärwasserstoff des Produktes aus CaSi und HCl in Kieselsäureäthylester	109
423.3 Zur Kenntnis eines Polymethoxysilins	110
<u>Versuch 35:</u> Thermisches Verhalten des Polymethoxysilins II	110
<u>Versuch 36:</u> Verhalten des Polymethoxysilins II gegen Luft	110
42.4 Umsatz von CaSi_2 mit Zinn(IV)-chloriden	111
424.1 Experimentelles	111
424.2 Versuchsteil	113
<u>Versuch 37:</u> Umsatz von CaSi_2 mit Diphenylzinndichlorid	113
<u>Versuche 38-49:</u> Umsatz von CaSi_2 mit Zinntetrachlorid	116
42.5 Umsatz von CaSi_2 und CaSi mit Chlorwasserstoff	119
425.1 Experimentelles	119
425.2 Versuchsteil	120
<u>Versuche 50-59:</u> Umsatz von CaSi_2 mit Chlorwasserstoff	120
<u>Versuche 60-65:</u> Umsatz von CaSi mit Chlorwasserstoff	125
42.6 Chemische Eigenschaften des ungesättigten Siliciums	128
<u>Versuch 66:</u> Umsatz von ungesättigtem Silicium mit wässrig-alkoholischer Salzsäure	129
<u>Versuche 67, 68:</u> Umsatz von ungesättigtem Silicium mit Luftsauerstoff	130
<u>Versuche 69-72:</u> Umsatz von ungesättigtem Silicium mit Chlorwasserstoff	131
<u>Versuche 73, 74:</u> Umsatz von ungesättigtem Silicium mit Chlor	135
5. Zusammenfassung	137
5.1 Darstellung der Silicide des Calciums	137
5.2 Eigenschaften der Silicide des Calciums	137
5.3 Darstellung und Eigenschaften einer neuen Modifikation des Siliciums	139
<u>Literaturverzeichnis</u>	140

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Es entspricht einem alten Wunschtraum des Siliciumchemikers, neben der bisher allein bekannten Diamant-Modifikation des Siliciums eine neuartige aufzufinden zu dürfen. Denn alle nichtmetallischen festen Nachbarlemente des Siliciums (Bor, Kohlenstoff, Phosphor, Arsen) zeigen allotrope Modifikationen. Warum sollte also nicht auch das Silicium zu einer neuartigen Atomanordnung gezwungen werden können? Sollte es insbesondere nicht möglich sein, wie beim leichteren Gruppenhomologen, dem Kohlenstoff, eine graphitartige Modifikation aufzubauen?

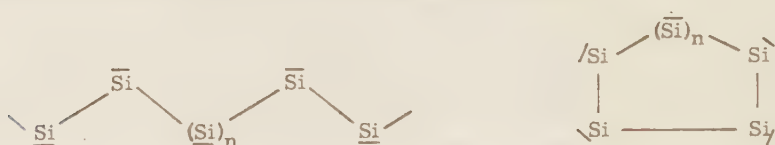
Die Lösung des Problems wurde schon seit langem hauptsächlich in folgender Richtung angegangen: Man löste Silicium in solchen Metallen auf (z. B. Silber, Aluminium), in denen es schon weit oberhalb Zimmertemperatur vollständig ausfällt. Indem man nun die heissen Metall-Lösungen durch Einwerfen in Wasser abschreckte und anschliessend das Metall von Silicium mittels Säuren weglöste, konnten schwarz-, dunkel- bis hellbraune Arten des Siliciums gewonnen werden. Die Löslichkeit des entstandenen Siliciums in Flussäure wurde allgemein als Kriterium für eine neue Silicium-Modifikation gewertet, da Diamant-Silicium in dieser Säure unlöslich sein sollte.

So beschreiben W. HEMPEL u. v. HAASY ¹⁾ ein amorphes, braunes, reaktionsfähiges Silicium, welches sie aus Natriumhexafluorosilikat, Natrium und Aluminium erhielten. Kurz darauf berichten H. MOISSAN u. F. SIEMENS ²⁾ von einer in Flussäure zu 99% löslichen Modifikation des Siliciums, dargestellt durch Abschrecken einer Silicium-Silber-Lösung. Es folgten noch viele Veröffentlichungen, die allenthalben Verwirrung stifteten, bis schliesslich W. MANCHOT Klarheit schuf ^{3,4,5)}: Er konnte beim Abschrecken nicht zu konzentrierter (ungefähr 10proz.) Lösungen von Silicium in Aluminium, Silber, Kupfer, Zink oder Blei neben normalem Diamant-Silicium eine amorphe, schwarzgraue bis leicht bräunliche, sehr aktive (z. B. gegen Chlor, Salpetersäure usw.) Silicium-Form erhalten (Teilchendurchmesser zum Teil nur 1 μ), die sich in Flussäure vollständig auflösen liess und aus 75% bis 88% Silicium und 25%-12% Siliciumdioxid bestand. Der Siliciumdioxid-Gehalt war auf Oxydation während des Abschreckens in Wasser zurückzuführen. Durch abermaliges Auflösen in Aluminium und langsames Abkühlen der Schmelze konnte das aktive Silicium wieder in das reaktionsträge Diamant-Silicium umgewandelt werden. Eine röntgenographische Untersuchung ⁶⁾ erwies eindeutig, dass es

sich bei der isolierten aktiven Silicium-Form nicht um eine neue Modifikation handelte, sondern nur um ein sehr fein verteiltes und daher äusserst reaktionsfähiges Diamant-Silicium. Schliesslich konnte W. MANCHOT auch nachweisen, dass selbst normales technisches Silicium in Flussäure löslich ist.

Damit waren die Versuche zur Darstellung einer neuen Modifikation des Siliciums nicht erfolgreich. Welchen Schluss müssen wir aber aus den Untersuchungen ziehen, um zu neuen Arbeitshypothesen zu gelangen?

Erhitzt man Silicium nach und nach auf höhere Temperaturen, so werden sich schliesslich bei einer bestimmten Temperatur, der Schmelztemperatur, die Bindungen zwischen einzelnen Atomen oder Atomgruppen des Siliciums lösen, wobei wir annehmen wollen, dass schliesslich zweibindiges Silicium in Form von Siliciumketten oder Siliciumringen entstünde:



(Die Annahme von zweibändigem Silicium stützt sich auf die Tatsache, dass in der Siliciumchemie Verbindungen mit zweibändigem Silicium bei hohen Temperaturen stabil sind). Bestünde nun die Möglichkeit, die entstandene neue Anordnung der Siliciumatome durch rasches Abkühlen der Siliciumschmelze einzufrieren, so wäre die Darstellung einer zweiten, metastabilen Siliciummodifikation gelungen. Die Zeit, die benötigt wird, um eine Siliciumschmelze auf Zimmertemperatur abzuschrecken, ist jedoch viel zu gross im Vergleich zur Kristallisationsgeschwindigkeit von Diamant-Silicium. Man muss also die Abschreckzeit verkürzen, indem man das Abschreck-Temperaturintervall z. B. durch Erniedrigung der Schmelztemperatur des Siliciums verkleinert.

Nun führt ein Zusatz von Metallen wie Aluminium, Silber usw. schon bei wesentlich tieferen Temperaturen zur Lösung von Silicium-Silicium-Bindungen, da zusätzlich chemische Energie durch den Lösungsvorgang zur Verfügung steht. Aber selbst die verminderte Zeit, die man braucht, um eine derartige tiefschmelzende Silicium-Metall-Lösung auf Zimmertemperatur abzuschrecken, reicht, wie die Versuche von W. MANCHOT zeigen, aus, um eine Kristallisation des Siliciums im Diamantgitter zu ermöglichen.

Als letzter Ausweg bleibt noch, Metalle zu finden, die selbst bei Zimmertemperatur einer Kristallisation des Siliciums im Diamantgitter entgegenwirken. Derartige Metall-Silicium-Lösungen liegen z. B. in den Siliciden des Calciums vor. Durch Herauslösen der Calciumatome sollte man dann ein Silicium neuartiger Modifikation darstellen können;



Die Schwierigkeit besteht nur darin, ein Lösemittel A zu finden, welches zwar Calcium, aber nicht das entstehende Silicium angreift. Das Problem ist also dann lösbar, wenn die Reaktionsfähigkeit der neuen Siliciummodifikation kleiner als die des Calciums in den Siliciden ist, oder wenn zumindest die Aktivierungsenergie der Reaktion (1) bedeutend kleiner ist als die der Reaktion von Silicium mit A (2):



Über Versuche in dieser Richtung berichten erstmals H. KAUTSKY und L. HAASE ⁷⁾ sowie E. WIBERG u. F. SPERR ⁸⁾. H. KAUTSKY verwendete als Oxydationsmittel Antimontrichlorid in o-Dichlorbenzol bei Temperaturen von 140-180°C, wobei folgende Reaktion angestrebt wurde:



Die Autoren registrierten auch tatsächlich, wenn sie ganz bestimmte Reaktionsbedingungen einhielten, einen Ablauf der Reaktion gemäss (3). Sie machten, soweit es die grosse Zahl an Verunreinigungen (CaSi_2 , FeSi_2 , SiO_2 , Si, CaCl_2 , Sb) und der damit verbundene komplizierte Analysengang erlaubte, das Vorliegen eines geringen Prozentsatzes einer "aktiven Siliciumart" wahrscheinlich. E. WIBERG u. F. SPERR versuchten mit Hilfe von gasförmigen Chlorwasserstoff bei 200°C das Calcium des Calciumdisilicides in Calciumchlorid überzuführen.



Es konnte jedoch nur ein teilweise mit Chlor besetztes aktives Silicium isoliert werden.

Beide Arbeiten zeigen, dass das Problem, aus Calciumsiliciden aktives Silicium zu gewinnen, grundsätzlich lösbar sein sollte. Eine genaue Bearbeitung dieses Fragenkomplexes erschien daher sehr sinnvoll. Um jedoch zu eindeutigen Ergebnissen zu gelangen, war es vor allem wichtig, reinste Ausgangsmaterialien zu verwenden. Der erste Teil meiner Arbeit befasste sich deshalb mit der Darstellung und den Eigenschaften der Silicide des Calciums. Für die Herstellung des aktiven Siliciums mussten dann im zweiten Teil der Arbeit Bedingungen gefunden werden, unter denen quantitativer Umsatz gemäss Reaktion (1) erfolgte; denn nur 100proz. Umsatz konnte zur Isolierung von reinem aktivem Silicium führen, da dann die üblichen chemischen Reinigungsmethoden wie Destillieren oder Umkristallisieren wegfielen. Die Darstellung eines möglichst reinen Silicium-Präparates ist aber von grosser Bedeutung für die Lösung einer sehr wichtigen Frage: Liegt das gewonnene aktive Silicium in einer neuen Modifikation vor? Der letzte Teil der Arbeit trug zur Lösung dieses Problems bei.

2. Darstellung und Eigenschaften der Silicide des Calciums

2.1 Einleitung

Von den Silicium-Metallphasen sind in chemischer Sicht die Alkali- und Erdalkalisilicide wegen ihrer Reaktionsfähigkeit von grosser Bedeutung. Eine Übersicht der bis jetzt bekannten Verbindungen des Siliciums mit den Elementen der zwei ersten Hauptgruppen des Periodensystems zeigt folgende Tabelle 1.

Die für diese Arbeit speziell interessierenden Silicide des Calciums wurden zeitlich am frühesten untersucht. So wurde Calciumdisilicid im Jahre 1863 erstmals von F. WÖHLER ¹⁵⁾ beschrieben; er schmolz unreines Silicium mit Natrium und Calciumchlorid zusammen und erhielt eine mit Si, Mg, Na, Al und Fe verunreinigte Verbindung der annähernden Summenformel CaSi_2 . Das gleiche Silicid wurde in den Folgejahren von De CHALMOT ¹⁶⁾ und M. JACOBS ¹⁷⁾ aus Quarz, Kalk und Kohle, von H. MOISSAN u. W. DILTHEY ¹⁸⁾ aus Silicium und Calciumoxid dargestellt. Im Jahre 1908 konnte L. HACKSPILL ¹⁹⁾ ein von Le CHATELIER ²⁰⁾ 1897 bereits vermutetes zweites Calciumsilicid herstellen, wobei er es mit der Formel Ca_3Si_2 belegte (von O. HÖNIGSCHMID ²¹⁾ bestätigt).

Tabelle 1

Metall	Silicid	Schmelzpunkt	Farbe	Kristallsystem
Li ⁹⁾	Li ₂ Si		dunkelblauviolett	
	Li ₁₅ Si ₄		silbergrau	
Na, K, Rb, Cs ¹⁰⁾	MeSi			kubisch für Me = K, Rb, Cs
	MeSi ₈			
Mg ^{11,12)}	Mg ₂ Si	1085°C		kubisch
Ca ¹³⁾	Ca ₂ Si	910°C	metallisch grau	rhomboedrisch
	CaSi	1245°C	metallisch matt	rhomboedrisch
	CaSi ₂	1020°C	metallisch glänzend	rhomboedrisch
Sr ¹⁴⁾	SrSi			
	SrSi ₂			
Ba ¹⁴⁾	BaSi _n n = 1-4			

A. KOLB ²²⁾ verwendete als erster Calcium und Silicium in elementarer Form und schmolz sie unter kurzem Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre zusammen. Er gab dem oben erwähnten Silicid CaSi₂ die neue Formel Ca₆Si₁₀ und der Verbindung Ca₃Si₂ die Zusammensetzung Ca₁₁Si₁₀.

Wirklich klärende Untersuchungen stammen von L. WÖHLER ^{13,14,23)}. Er schmolz wie A. KOLB Calcium und Silicium in inerte Gasatmosphäre zusammen und konnte unter ganz bestimmten Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Silicide des Calciums der Bruttoformeln CaSi₂ und CaSi darstellen und gleichzeitig ein Calciumsilicid Ca₂Si wahrscheinlich machen. V. LOUIS und H.H. FRANCK ²⁴⁾ bestätigten 1939 die Ergebnisse von L. WÖHLER. Es gelang diesen Autoren sogar, das Silicid Ca₂Si in analysenreiner Form zu isolieren.

Die Struktur der drei bis jetzt beschriebenen Silicide des Calciums, CaSi_2 ²⁵⁾, CaSi ²⁶⁾ und Ca_2Si ²⁷⁾, lässt sich am besten ausgehend vom Diamantgitter des Siliciums verstehen: Spaltet man das in Abb. 1 dargestellte Diamantgitter in einzelne Siliciumnetzebenen (schraffiert), indem man alle vertikalen Bindungen löst und zwischen die so gebildeten Siliciumschichten Ca derart einlagert, dass jedes Calciumatom von sieben Siliciumatomen im (praktisch) gleichen Abstand umgeben ist (Abb. 2), so resultiert das Gitter eines CaSi_2 -Kristalls.

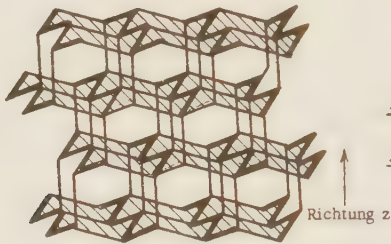


Abb. 1: Diamantgitter
des Siliciums

Abstand Si-Si: 2.35 Å

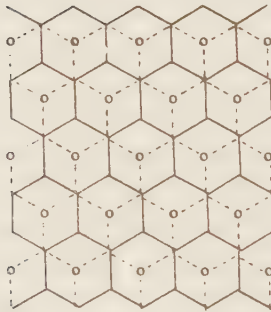


Abb. 2: Blick auf das Gitter
des CaSi_2 in Richtung z.

Die Ca-Atome (o) liegen
zwischen der unteren (ge-
strichelt) und oberen (aus-
gezogenen) Si-Schicht.
Die Si-Schichten sind ge-
wellt wie in Abb. 1

Abstand Si-Si: 2.48 Å

Ca-Si: 3.02 Å

Der Abstand der Siliciumebenen beträgt 4.10 Å; das Diamantgitter (Ebenenabstand 2.35 Å) ist also in der z-Richtung um 1.75 Å aufgeweitet.

Führt man die Trennung der Siliciumbindungen im Diamantgitter weiter und spaltet auch noch die einzelnen Netzebenen, indem man alle in Abb. 1 nur schwach ausgezogenen Si-Si-Bindungen löst, so erhält man Siliciumketten (Fettdruck), wie sie im CaSi vorliegen. Die genaue Atomanordnung zeigt Abb. 3, eine Projektion auf (010):



Abb. 3

Blick auf eine Elementarzelle des CaSi_2
in Richtung y .

Die mittlere Kette (gestrichelt) liegt
um $\frac{1}{2}b = 2.29 \text{ \AA}$ unterhalb der
Zeichenebene.

Abstand: Si-Si: $2.47 \text{ \AA}$
Ca-Si: $3.23 \text{ \AA}$
 $3.13 \text{ \AA}$
 $3.11 \text{ \AA}$

Man sieht, der Bindungsabstand der Siliciumatome entspricht wie im Falle des Calciumdisilicids dem der Atome im Diamant-Silicium. Es müssen demnach homöopolare Bindungen zwischen den betrachteten Siliciumatomen vorliegen.

Die Silicium-Netzebenen im CaSi_2 besitzen eine 3-zählige Drehachse, wie dies leicht aus Abb. 2 ersichtlich ist. Es sind demnach drei Richtungen für Bindungsschnittebenen bevorzugt. Führt man Schnitte in einer Richtung durch, so gelangt man mit dem Einbau einer entsprechenden Zahl von Calciumatomen zum bereits besprochenen Gitter des CaSi mit Siliciumketten, wie dies schematisch Abb. 4 zeigt (es gelten die ausgezogenen Schnittlinien):

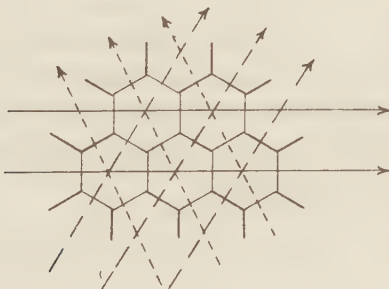


Abb. 4

Schnitt durch eine
Silicium-Netzebene

Trennt man die Bindungen in allen drei Richtungen voneinander, so erhält man isolierte Siliciumatome (in Abb. 4 gelten die ausgezogenen, gestrichelten und punktierten Linien), wie sie im Gitter des Ca_2Si vorliegen. Rein formell würde man nun nach Abb. 4 noch die Existenz eines Silicides der Formel Ca_3Si_2 erwarten. Man hätte in diesem Falle zwei Schnittebenen durch die Siliciumnetzebenen zu legen (es gelten ausgezogene und gestrichelte Schnittlinien) und käme so zu Si_2 -Bruchstücken.

Zu dem gleichen Ergebnis führt folgende Überlegung: Betrachtet man die Silicide als Salze und spaltet sie in Calciumkationen und Siliciumanionen, so ergibt sich zwangsläufig das Si^{---} -Anion in einer kontinuierlichen Reihe zunehmender Elektronenladung des Siliciums (Tab. 2):

Tabelle 2

Zahl d. Si-Aussenelektronen	4	5	6	7	8
gebildete Si-Anionen	Si°	$\text{Si}^{\ominus}$	$\text{Si}^{\ominus\ominus}$	$\text{Si}^{\ominus\ominus\ominus}$	$\text{Si}^{\ominus\ominus\ominus\ominus}$
Formel des Silicids	Ca_0Si (Si)	$\text{Ca}_{1/2}\text{Si}$ (CaSi_2)	CaSi (CaSi)	$\text{Ca}_{3/2}\text{Si}$ (Ca_3Si_2)	Ca_2Si (Ca_2Si)

Eigene Versuche, die zur Darstellung eines Ca_3Si_2 unternommen wurden, waren bis jetzt noch nicht eindeutig. Klarheit kann hier nur durch eine Röntgenstrukturanalyse erbracht werden.

Neben den Strukturen der Calciumsilicide wurden nur noch jene des hier weniger interessierenden Dimagnesiumsilicids Mg_2Si ^{12 29)} und in neuester Zeit die der isotypen Alkalisilicide KSi , RbSi und CsSi ³⁰⁾ aufgeklärt. Letztere ist insofern von Bedeutung, als ihr isolierte Si_4^{---} -Tetraeder zu Grunde liegen. Der makromolekulare Aufbau der Si^- -Struktureinheit (5 Aussenelektronen) vollzieht sich also in zwei "Modifikationen", in Siliciumnetzebenen oder Siliciumtetraedern, ganz analog wie der des isosteren Phosphors (schwarzer und weisser Phosphor). Versuche zur Isolierung der den Siliciden MeSi (Me = einwertiges Metalläquivalent) zu Grunde liegenden Wasserstoffverbindungen $[\text{SiH}]_x$ und $[\text{SiH}]_4$ wären von grossem theoretischem Interesse.

2.2 Darstellung der Silicide des Calciums

22.1 Kritische Bemerkungen zur Literatur

Die Vorschläge zur Darstellung der Silicide des Calciums differieren seitens der Bearbeiter stark. Aus der Fülle der Veröffentlichungen scheinen indes nur die Arbeiten von L. WÖHLER ^{13,14,23)} sowie von V. LOUIS und H. H. FRANCK ²⁴⁾ für eine nähere Diskussion wichtig.

Einen Einblick in die Verhältnisse von Calcium-Silicium-Schmelzen liefert näherungsweise das von L. WÖHLER und O. SCHLIEPHAKE ¹³⁾ aufgenommene Schmelzdiagramm (Abb. 5):

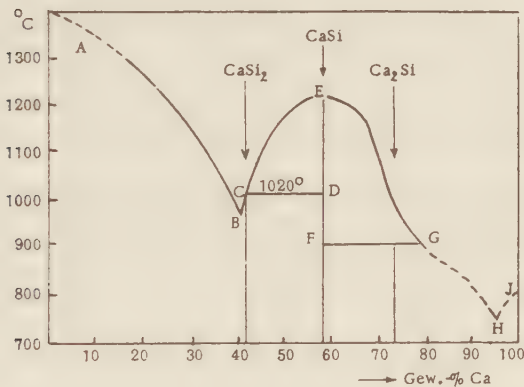


Abb. 5
Thermoanalyse des
Systems Ca/Si

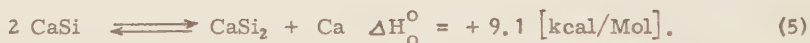
Eindeutig erhellet die Verbindung CaSi (58.6% Ca, 41.4% Si) durch das Maximum bei Punkt E. So konnte L. WÖHLER auch durch Zusammenschmelzen von Calcium und Silicium im Verhältnis 1:1 und anschliessendes rasches Abschrecken Calciummonosilicid erhalten (Analyse: 58.5% Ca und 0.9% geb. Si (bezogen auf Einwaage abzüglich des freien Siliciums); 10.3% freies Si). Aber auch aus Schmelzen von Calcium und Silicium im Verhältnis 1:2 kristallisierte CaSi und nicht wie zu erwarten CaSi₂. Im Gegensatz hierzu erhielten V. LOUIS und H. H. FRANCK aus Schmelzen von Calcium und Silicium im Verhältnis 1:1 und selbst >1:1 Gemische von CaSi und CaSi₂ (Analyse: 51.3% Ca, 48.9% Si; 8.3% freies Si). Erst bei doppelter stöchiometrischer Menge Calcium konnte reines CaSi

isoliert werden (Analyse: 58.4% Ca, 41.6% Si; 0.51% freies Si). Sowohl L. WÖHLER als auch V. LOUIS geben keine Erklärung für den Einfluss der Dauer der Abschreckzeit der Schmelze.

Für die Verbindung CaSi_2 liefert die Thermoanalyse ein verdecktes Maximum. L. WÖHLER schliesst daher mit Recht unter Berücksichtigung der entsprechenden Halte- und Knickpunkte auf eine Instabilität von CaSi_2 oberhalb 1020°C . Er erhärtet diese Aussage durch eine Vermessung der Bildungswärmen von CaSi und CaSi_2 :

	CaSi	CaSi ₂
H°_0 [kcal/Mol]	-85.3	-161.5

Beide Calciumsilicide stehen somit durch die Gleichgewichtsreaktion (5) miteinander in Beziehung:



Die Reaktion ist demnach schwach endotherm, verläuft aber dennoch freiwillig, wie sich aus der NERNST'schen Näherungsgleichung

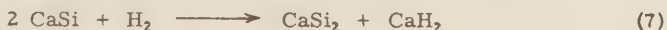
$$\log p_{\text{Ca}} = \frac{\Delta H^\circ_0}{4.571 T} + 1.75 \log T + C$$

ergibt. Setzt man für die konventionelle chemische Konstante den Wert 3.25 ein ³¹⁾, so folgt für $T = 273^\circ\text{K}$:

$$p_{\text{Ca}}^{273} = 1.7 \text{ at.}$$

Bereits bei 0°C (273°K) ist also CaSi unter Atmosphärendruck thermodynamisch unbeständig und müsste sich unter Abdampfen von Calcium freiwillig in CaSi_2 umwandeln. Eine messbare Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung (5) ist jedoch erst bei höheren Temperaturen zu erwarten.

Im Einklang hiermit steht auch die Diskussion des Schmelzdiagrammes (Abb. 5): Längs der Kurve AB scheidet sich Silicium ab. Entlang der Kurve EC erhält man CaSi im Gleichgewicht mit zunehmend siliciumreicheren Calcium-Silicium-Schmelzen, die ihrerseits bei 1020°C längs CD mit bereits ausgefallenem CaSi zu CaSi₂ reagieren. L. WÖHLER wandelte daher das CaSi in CaSi₂ (41,6% Ca) um, indem er es mit Silicium drei Stunden auf 1010°C erhitzte oder CaSi bei dieser Temperatur mit Wasserstoff umsetzte:



(Analysen: 41,6 - 43,0% Ca, 2,4 - 2,9% freies Si). V. LOUIS überprüfte Reaktion (6), konnte jedoch keinen Umsatz feststellen. Erst bei Anwesenheit von mindestens 20% CaSi₂ als "Keimsubstanz" trat Reaktion (6) ein. Wieder stehen also die Arbeiten von L. WÖHLER und von V. LOUIS in Gegensatz zueinander. Auffallend ist, dass V. LOUIS nicht die Tatsache berücksichtigte, dass L. WÖHLER ein nach anderen Wegen dargestelltes CaSi in Händen hatte.

Ganz entsprechend wie die Bildung von CaSi₂ erklärt L. WÖHLER jene von Ca₂Si auf Grund seines Schmelzdiagrammes. Hier sollte sich das primär auf dem Kurvenstück EG ausfallende CaSi bei 920°C mit der an Calcium reichen restlichen Schmelze zu der Verbindung Ca₂Si umwandeln:



Auch Ca₂Si ist also nach L. WÖHLER bei nicht zu hohen Temperaturen stabiler als CaSi. V. LOUIS stellte Ca₂Si durch Zusammenschmelzen von Calcium und Silicium im Verhältnis 4:1 und nachträgliches Abschrecken dar (das überschüssige Calcium wurde durch eine kalte alkoholische Ammonchlorid-Lösung entfernt). Da Ca₂Si bei 800°C mit Wasserstoff gemäss Reaktion (9)



reagiert, schliesst V. LOUIS, dass Ca₂Si bei tiefen Temperaturen unbeständiger als CaSi sei.

P. ECKERLIN und E. WÖLFEL ²⁷⁾ machten nun ihrerseits durch röntgenographische Untersuchungen wahrscheinlich, dass es sich bei dem von V. LOUIS und H. H. FRANCK dargestellten Ca_2Si um ein an Calcium reicheres Silicid handelt. Die genannten Autoren arbeiteten mit einem 20proz. Calciumüberschuss und temperten ihr Produkt bei 800°C . Die erhaltenen Schmelzreguli enthielten nun neben silbergrauen, glänzenden, spröden, rhomboedrischen Nadelchen, die röntgenographisch der Formel Ca_2Si genügten, stahlblaue, kubische Kristalle, welche sich mit den von V. LOUIS gefundenen als identisch erwiesen.

22.2 Untersuchungen zur Darstellung der Silicide des Calciums

Zur Darstellung der Silicide wurden bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen Calcium und Silicium jeweils im stöchiometrischen Verhältnis unter wechselnden Bedingungen zusammengeschmolzen. Als Ausgangsmaterial diente reinstes Silicium der Firma Siemens und nuclearreines Calcium der Firma Degussa. Schutzatmosphäre war ein von Sauerstoff und Stickstoff völlig befreites Argongas.

22.2.1 Darstellung von Calciumdisilicid

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Schmelzvorgang in einem von Argon durchspülten Pythagorasrohr, welches durch einen Platinbandofen erhitzt wurde, ausgeführt. Die Substanz befand sich in dem Rohr in einem kleinen Korundschiffchen. Eine Analyse des erhaltenen Produktes ist unter Versuch 1 in Tabelle 3 aufgeführt:

Tabelle 3

Versuch	Z [Std]	bezogen auf CaSi_2		bezogen auf Einwaage
		% Ca	% geb. Si	% freies Si
1	2	42,4	57,6	16,1
2	9	38,1	61,9	11,6
3	4	40,3	59,7	7,2
4	2	40,8	59,2	4,9

Theoretische Werte für CaSi_2 : 41,6% Ca, 58,4% Si. Z = Zeit, während der die Schmelze $1200 - 1000^\circ\text{C}$ heiss war.

Der grosse Prozentsatz an freiem Silicium lehrt, dass bei Temperaturen oberhalb 1000°C Calcium in Umkehrung der Bildungsgleichung



abgegeben wird. Obwohl Reaktion (10) auch bei den angewandten Temperaturen noch auf der rechten Seite liegt, wird das Gleichgewicht dadurch nach links verschoben, dass das Calcium mit dem vorbeistreichenden Argonstrom laufend entfernt wird. Um diesem Verlust an Calcium entgegenzuwirken, wurde dem Schutzgas eine kleine Menge Calciumdampf zugegeben. Die Analysen der erhaltenen Proben (Versuche 2-4) zeigten auch tatsächlich, insbesondere wenn die Schmelze nur kürzere Zeit auf Temperaturen oberhalb 1000°C gehalten wurde, einen geringeren Prozentsatz an freiem Silicium.

Alle vier Versuche sind insofern befriedigend, als in jedem Fall CaSi_2 und nicht CaSi wie bei L. WÖHLER ²³⁾ entstanden war. Der mühevollen Weg der Darstellung über CaSi mit nachträglichem Umschmelzen unter Siliciumzusatz bleibt erspart.

Um zu noch reineren kristallisierten Produkten zu gelangen, sollte in einer zweiten Versuchsreihe das Abdampfen des Calciums dadurch vermieden werden, dass der Schmelzvorgang in einem gasdicht abgeschlossenen Stahlgefäss aus Chromnickelstahl, in dem sich ein Korundtiegel mit der Einwaage an Calcium und Silicium befand, ausgeführt wurde. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4:

Tabelle 4

Versuch	Z [Std]	bezogen auf CaSi_2		bezogen auf Einwaage
		% Ca	% geb. Si	% freies Si
5	4	39.1	60.9	15.4
6	1	40.8	59.2	10.2
7	1	41.3	58.7	3.72

Theoretische Werte für CaSi_2 : 41.6% Ca, 58.4% Si. Z = Zeit, während der die Schmelze 1200 - 1000°C heiss war.

Die Versuche 5 und 6 zeigen ähnliche Ergebnisse wie Versuch 1. Auch in diesem Fall ist Calcium während des Schmelzens verschwunden. Eine Deutung dieses Befundes konnte durch folgende Beobachtung gemacht werden: Bei mehreren Ansätzen war der Korundtiegel während der Reaktion gesprungen, so dass die Schmelze auslief. Überraschenderweise reagierte nun die Schmelze heftig mit dem Chrom-Nickelstahl; es wurden in die Stahlbombe grosse Löcher gefressen. So ist es plausibel, dass auch der Calciumdampf, der sich bei normal verlaufenden Ansätzen über der geschmolzenen Legierung befindet, mit der Stahlgefässwand abreagiert. Um dem entgegenzuwirken, wurde bei Versuch 7 mit dem Korundtiegel, der die Einwaage enthielt, ein zweiter Korundtiegel, gefüllt mit Calciumstücken, eingeschlossen. Das Ergebnis war sehr befriedigend.

In einer dritten Versuchsreihe sollte nun noch geprüft werden, inwieweit man die Zusammensetzung des Silicides ändern kann, wenn man das Gemisch aus Calcium und Silicium entweder abschreckt oder rasch auf 1200°C erwärmt. Das Stahlgefäss war natürlich wegen seiner grossen Wärmekapazität für derartige Versuche nicht geeignet. Als zweckmässig erwies sich ein 1 Meter langes, am unteren Ende geschlossenes Pythagorasrohr, welches man am oberen Ende über einen Normalschliff mit einem Quecksilberverschlussventil verbinden konnte. Das mit Argon und der stöchiometrischen Menge Calcium und Silicium gefüllte Rohr war nun leicht aus dem senkrecht stehenden Röhrenofen herauszuziehen (Versuch 8) oder in den auf 1200°C vorgeheizten Ofen einzuführen (Versuch 9):

Tabelle 5

Versuch	Anheizzeit	Abkühlzeit	bezogen auf CaSi_2		bezogen auf Einwaage
			% Ca	% geb. Si	% freies Si
8	1 Std.	< 15 Sek.	43.8	56.2	5.11
9	< 15 Sek.	15 Min.	42.7	57.3	1.54

Theoretische Werte für CaSi_2 : 44.6% Ca, 55.4% Si

Anheizzeit = Zeit, in der die Schmelze von 1000°C auf 1200°C gebracht wurde.

Abkühlzeit = Zeit, in der die Schmelze von 1200°C auf 900°C gebracht wurde.

Ein überraschendes Ergebnis zeigte das Reaktionsprodukt von Versuch 8: Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure erhielt man unter "Funken" neben einem gelben auch ein weisses Produkt. CaSi_2 liefert jedoch ohne "Funken" nur gelbgrünes Luteokon. Die bei der Probe von Versuch 8 beobachtete Erscheinung ist charakteristisch für das gleichzeitige Vorliegen von CaSi_2 und CaSi (siehe Kapitel 2412.2). Es muss daher angenommen werden, dass bei raschem Abschrecken einer Calcium-Silicium-Schmelze, selbst wenn Calcium und Silicium im Verhältnis 1:2 eingesetzt werden, CaSi neben CaSi_2 gebildet wird. Dieses Ergebnis steht mit jenem von L. WÖHLER ²³⁾ im Einklang. Dass trotzdem ein Produkt mit der annähernden Summelformel CaSi_2 entstanden ist, spricht dafür, dass neben CaSi noch feinverteiltes, reaktionsfähiges Silicium entstanden ist, welches unter den Aufschlussbedingungen (Abrauchen mit Flussäure) wie im Falle des Siliciums aus den Aluminiumschmelzen nach W. MANCHOT ^{3,4)} angegriffen wird.

Für die Bildung von CaSi_2 ist demnach eine gewisse, wenn auch kurze Zeit des Temperns von Bedeutung. Dies zeigt sehr schön Versuch 9, bei dem nicht nur, verglichen mit Versuch 8, ein Produkt mit äusserst geringem Prozentsatz an freiem Silicium (das beste bis jetzt in der Literatur beschriebene Präparat hatte noch 2.45% freies Silicium) anfiel, sondern bei dem dieses Produkt auch in schönen, metallisch glänzenden, sechseitigen Prismen kristallisierte. Somit sind zur Darstellung von CaSi_2 folgende zwei Punkte von grosser Wichtigkeit:

- a) Die Schmelze aus Calcium und Silicium soll möglichst kurz auf einer Temperatur zwischen 1000°C und 1200°C gehalten werden, da sonst Calcium durch Abdampfen verloren geht und ein mehr oder weniger grosser Prozentsatz an freiem Silicium das Reaktionsprodukt verunreinigt.
- b) Die Temperzeit in dem Temperaturintervall von 1200°C bis 900°C darf nicht beliebig kleine Werte annehmen.

222.2 Darstellung von Calciummonosilicid

Für die Darstellung von CaSi seien drei charakteristische Versuche angeführt. Die Analysen der hierbei erhaltenen Produkte finden sich in folgender Tabelle 6:

Tabelle 6

Versuch	Z [Min]	bezogen auf CaSi		bezogen auf Einwaage
		% Ca	% geb. Si	% freies Si
10	60	52.4	47.6	7.8
11	≈ 15	56.4	43.6	0.4
12	≈ 0.2	59.3	40.7	0.5

Theoretische Werte für CaSi: 58.6% Ca, 41.4% Si. Z = Zeit, während der die Schmelze 1300 - 1100°C heiss war.

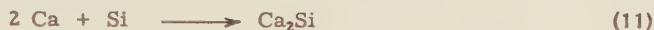
Da CaSi erst bei 1245°C schmilzt, musste auf alle Fälle höher als auf 1245°C erhitzt werden. Bei dieser hohen Temperatur dampft Calcium leicht aus der Schmelze ab, wie wir aus Versuch 10 (Versuchsführung analog der ersten Versuchsreihe zur Darstellung von CaSi₂) ersehen. Beim Versetzen einer Probe von Versuch 10 mit verdünnter Salzsäure bildete sich neben anderen Produkten auch gelbgrünes Luteokon, was das Vorhandensein von CaSi₂ beweist. CaSi zerfällt demnach zum Teil in CaSi₂ und Ca.

Erhitzt man nur kurz auf über 1100°C, so kann der Prozentsatz an freiem Silicium fast auf null gedrückt werden (Versuch 11 (Versuchsführung analog der zweiten Versuchsreihe zur Darstellung von CaSi₂)); das Produkt scheint jedoch noch, wenn auch in geringerem Masse, durch CaSi₂ verunreinigt zu sein. Erst wenn man die Schmelze von Calcium und Silicium rasch auf 1300°C erwärmt und dann sofort abschreckt, gelangt man zu befriedigenden Ergebnissen (Versuch 12 (Versuchsführung analog der dritten Versuchsreihe zur Darstellung von CaSi₂)). Sehr wahrscheinlich finden sich auch in dem Reaktionsprodukt aus Versuch 12 noch geringe Mengen von CaSi₂, die auf röntgenographischem Wege nachweisbar sein sollten. Doch kann man sicher auch diese Spuren CaSi₂ noch unterdrücken, wenn die Abschreckzeit gegen Null verringert wird. Der doppelte stöchiometrische Überschuss an Calcium, den V. LOUIS ²⁴⁾ zur Darstellung von CaSi vorschlägt, ist demnach nicht notwendig. Dies ist von grossem Vorteil, da nach der Methode von V. LOUIS der Calciumüberschuss nachträglich durch eine wässrige Ammonchlorid-Lösung entfernt werden muss.

222.3 Darstellung von Dicalciumsilicid

Bei der Darstellung von Ca_2Si machten sich grosse Materialschwierigkeiten bemerkbar. Einerseits greift das Calcium, welches ja im Fall von Ca_2Si bereits einen grossen Prozentsatz der Einwaage ausmacht, das Korundtiegel-Material an.

Andererseits springt die Reaktion



bei tiefen Temperaturen so plötzlich an, dass innerhalb kurzer Zeit eine beachtliche Wärmemenge entwickelt wird, die das Tiegelmateriale zum Zerreißen bringt, da dieses einen relativ grossen Ausdehnungskoeffizienten besitzt.

Ein rasches Abschrecken der Schmelze von Calcium und Silicium im Verhältnis 2;1 konnte nach den Erfahrungen von V. LOUIS ²⁴⁾ nicht zum Ziele führen. Hierbei musste CaSi entstehen. Ein längeres Tempern unterhalb des Schmelzpunktes von Ca_2Si sollte sich dagegen günstig für die Darstellung auswirken. Da vorauszusehen war, dass während des Temperns Calcium durch Abdampfen verlorenging, musste entweder die Temperzeit auf ein Minimum beschränkt oder ein Überschuss an Calcium eingesetzt werden (V. LOUIS verwendete den doppelten Überschuss an Calcium, P. ECKERLIN und E. WÖLFEL einen 20proz. Überschuss). Die eigenen Ergebnisse finden sich in folgender Tabelle 7:

Tabelle 7

Versuch	Z [Std]	bezogen auf Ca_2Si		bezogen auf Einwaage
		% Ca	% geb. Si	% freies Si
13	2	62.3	37.7	0.9
14	1	66.4	33.6	0.9
15	1	66.9	33.1	0.5

Theoretische Werte für Ca_2Si : 74.1% Ca, 25.9% Si. Z = Zeit, während der die Schmelze $1000^\circ - 900^\circ$ heiss war.

Die angeführten Versuche wurden im Bombenrohr durchgeführt. Sie zeigen kein befriedigendes Ergebnis. Der Prozentsatz an Calcium im Reaktionsprodukt der Versuche 14 und 15 ist zwar höher als in jenem des Versuchs 13, bei dem auf die Anwesenheit eines zusätzlichen Tiegels mit reinen Calciumstücken verzichtet wurde; der ideale Wert von 74,1% Calcium wird jedoch bei weitem nicht erreicht. Der gefundene Prozentsatz ist eher noch mit dem Wert von 68,2% Calcium vergleichbar, nämlich dem Calciumgehalt der Verbindung Ca_3Si_2 . Mit Hilfe des $\text{K}\alpha$ -Röntgenemissionsspektrums (siehe Kapitel 2,3) konnten im Reaktionsprodukt CaSi und eine an Calcium reichere Verbindung, bei der es sich um Ca_2Si handeln muss, gefunden werden.

Die drei Versuche zeigen, dass es sehr schwierig sein wird, die Verbindung Ca_2Si durch Zusammenschmelzen der stöchiometrischen Mengen an Calcium und Silicium aufzubauen, da durch Abdampfen durchwegs Calcium verloren geht. Einen Ausweg bildet vielleicht eine Versuchsanordnung, bei der die stöchiometrische Menge an Calcium auf 1000°C heisses Silicium geworfen werden kann. Hierdurch würde die starke Wärmeentwicklung der Reaktion (11) unterbunden, und das Calcium befände sich weniger lang in der heissen Zone.

22.3 Zusammenfassung und Ausblick

Aus dem Versuchsmaterial des vorangehenden Kapitels 22,2 ergibt sich folgendes zusammenfassendes Bild über die Verhältnisse in Calcium-Silicium-Schmelzen sowie über die Darstellungsmöglichkeiten von Siliciden des Calciums. Dieses Bild mag in bestimmten Einzelheiten noch hypothetischen Charakter besitzen, doch wird gezeigt werden, dass sich mit ihm die widersprechenden Ergebnisse der früheren Veröffentlichungen einfach und zwanglos deuten und in Übereinstimmung bringen lassen.

Es muss angenommen werden, dass, wie in der Einleitung (Kapitel 1.) schon erwähnt, das Diamantgitter des vierbindigen Siliciums beim Schmelzpunkt (1410°C) in Siliciumketten bzw. -ringe mit zweibändigem Silicium aufspaltet. Durch Zusatz von Calcium wird die zweibändige Form des Siliciums stabilisiert und ist nun auch bei tieferen Temperaturen beständig, wahrscheinlich bis 1020°C, dem Schmelzpunkt von CaSi_2 . Durch rasches Abschrecken einer Calcium-Silicium-Schmelze kann diese zweibändige Siliciumart in den metastabilen Zustand übergeführt werden; es bildet sich CaSi ohne oder mit

überschüssigem freiem Calcium bzw. Silicium. Schreckt man nicht ab, sondern lässt langsam abkühlen, so sollte sich CaSi aus thermodynamischen Gründen unterhalb einer Temperatur von 1020°C in CaSi_2 und Ca_2Si disproportionieren. In praxi scheint dieser Vorgang der Umgruppierung von festem CaSi (Schmp. 1245°C) jedoch weitgehend gehemmt zu sein. Bei Anwesenheit von überschüssigem Silicium bleibt bei der Temperatur von 1020°C eine Restschmelze aus Calcium und Silicium. Über diese Schmelze als "Zwischenmedium" ist anscheinend die Bildung von CaSi_2 möglich. Ganz analog sollte die Bildung von Ca_2Si erfolgen, doch fehlen hierfür noch die einschlägigen Versuche.

Zusammenfassend seien diese Überlegungen nochmals in einem Formelschema aufgezeigt (Abb. 6);

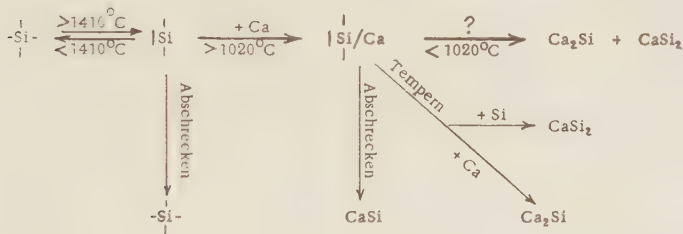


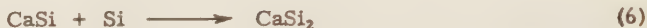
Abb. 6

Im folgenden wird nun der Versuch unternommen, die Ergebnisse von L. WÖHLER ^{13,14,23)} und von V. LOUIS ²⁴⁾ mittels dieses Schemas zu koordinieren.

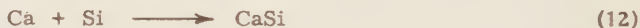
Darstellung von CaSi : L. WÖHLER erhielt in Übereinstimmung mit dem Schema beim Abschrecken einer Schmelze von Calcium und Silicium im Verhältnis 1:1 bis 1:2 CaSi . V. LOUIS konnte mit Hilfe des Debye-Scherrer Diagramms neben CaSi CaSi_2 nachweisen und bekam erst bei doppeltem stöchiometrischen Calciumüberschuss reines CaSi . Da bei jeder realen Abschreckmethode die Abschreckzeit grösser als Null ist, muss das Produkt von CaSi durch CaSi_2 (eventuell auch Ca_2Si ?) verunreinigt sein. Der Prozentsatz an verunreinigenden anderen Siliciden richtet sich demnach nach der Kürze der Abschreckzeit und nicht nach dem

Verhältnis von eingesetztem Calcium und Silicium. Durch Calciumüberschuss wird die Bildung von CaSi_2 zurückgedrängt, die Bildung von Ca_2Si bevorzugt. Der Vorteil der Methode von V. LOUIS bestand aber darin, dass man die calciumreichen Verunreinigungen nachträglich mit einer wässrigen Ammonchloridlösung wegwaschen konnte.

Darstellung von CaSi_2 : L. WÖHLER konnte durch Tempern im Temperaturintervall von 1100° bis 1000°C CaSi unter Siliciumzusatz gemäss Reaktion (6)



in CaSi_2 umwandeln. Da L. WÖHLERS CaSi grössere Mengen freies Silicium enthielt, welches in feinsten Form gemischt mit CaSi vorliegt, ist anzunehmen, dass dieses Silicium innerhalb der angegebenen Temperatur zu geschmolzenem CaSi_2 reagiert, das seinerseits wieder als "Kontaktmedium" für Reaktion (6) dienen dürfte. V. LOUIS setzte sein reinstes CaSi in Reaktion (6) ein. Er konnte begreiflicherweise erst bei Anwesenheit von 20% CaSi_2 als "Keimsubstanz" (= "Kontaktmedium") Reaktion (6) verifizieren. Die beste Darstellungsmethode ist jedoch jene, welche die Reaktion (6) mit der Darstellung von CaSi



in der Reaktion (10)



vereinigt (Versuch 9).

Darstellung von Ca_2Si : V. LOUIS verwendet ohne nähere Angabe des Grundes zur Darstellung von Ca_2Si den doppelten stöchiometrischen Überschuss an Calcium, schreckt die Schmelze ab und löst das überschüssige Calcium mit kalter alkoholischer Ammonchlorid-Lösung weg. Eine eingehende Diskussion dieser Darstellungsmethode erscheint hier auf Grund der wenigen Versuchsdaten zu gewagt, insbesondere da P. ECKERLIN und E. WÖLFEL²⁷⁾ an der Stöchiometrie des LOUISschen Produktes zweifeln.

2.3 Physikalische Eigenschaften der Silicide des Calciums

Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Silicide des Calciums sind bis jetzt in der Literatur sehr spärlich. So sind neben der Kristallstruktur eigentlich nur die Schmelzpunkte bekannt (siehe Kapitel 2.1). Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass V. LOUIS ²⁴⁾ auf Grund von ihm aufgenommenener Röntgendiagramme dem CaSi zwei mögliche Existenzformen zuschreibt. Nach seinen chemischen Untersuchungen soll es sich hierbei einmal um eine normale CaSi-Struktur handeln, zum anderen Mal um eine durch geringe, analytisch nicht nachweisbare Mengen von Calcium gestörte CaSi-Struktur. Beide Formen konnten reversibel ineinander übergeführt werden.

Nun stellte vor nicht zu langer Zeit J. v. BONIN ³²⁾ die Hypothese auf, dass auch CaSi₂ in zwei verschiedenen Erscheinungsformen auftrete und zwar in einer silicidischen und einer legierungsartigen Form. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden von mir Röntgen-Schwenkaufnahmen um die c-Achse eines mit Kupfer-K_α-Strahlen behandelten CaSi₂-Kristalls gemacht. Die Röntgendiagramme zeigten sich aber grundsätzlich identisch mit denen von H. BÖHM und O. HASSEL bereits 1927 gefertigten. Es fand sich nur insofern eine Besonderheit, als die Interferenzpunkte auf dem Röntgenfilm zu millimeterlangen Strichen ausgezogen erscheinen. Wie mir freundlicherweise Herr Dr. Dachs vom Mineralogischen und Kristallographischen Institut der Universität München mitteilte, ist diese Erscheinung auf das Vorliegen eines Fehlordnungs-Kristallgitters zurückzuführen. Eine Laue-Aufnahme parallel zur Basisflächennormale bestätigte diese Ansicht. Demnach lagert sich das in CaSi₂ vorhandene freie Silicium in das Gitter des CaSi₂-Kristalls ein und bildet dann Kristallstellen höherer Dichte an Silicium, also Plätze, für die eine stöchiometrische Formel CaSi_n gilt, wobei $n > 2$. Wie wir sehen werden, sind die Ergebnisse von J. v. BONIN gut mit dieser neuen Auffassung zu vereinbaren.

Um einen weiteren Einblick in die innere Feinstruktur der Calciumsilicide zu gewinnen, wurden nun noch die

K_α-Röntgenemissionsspektren der Silicide des Calciums

vermessen ^{†)}

^{†)} Ich bin Herrn Dr. KRÄMER ³³⁾ zu grossem Dank verpflichtet, dass er sich des Problems der Aufklärung von K_α-Röntgenemissionsspektren verschiedener Silicide, Suboxide des Siliciums, sowie einer besonderen Siliciumform mit grossem Interesse annahm.

23.1 Über die Bedeutung von K_{α} -Röntgenspektren

Zum Unterschied von den UV-Spektren, welche ein Abbild der Energieänderungen der Valenzelektronen einer Verbindung beim Übergang in benachbarte höher- oder tiefergelegene Energieniveaus aufzeigen, liefern die Röntgenspektren das energetische Bild beim Elektronenwechsel in inneren Schalen der Elemente. Man unterscheidet hierbei Absorptionsspektren (Absorptionskanten), die dem Übergang eines Elektrons der K-Schale an die Peripherie des Atoms entsprechen und die Emissionsspektren, die dem Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale in eine tiefer gelegene darstellen, wobei speziell beim Übergang eines Elektrons von der L- in die K-Schale das K_{α} -Dublett entsteht. Schematisch zeigt Abb. 7 die Verhältnisse:

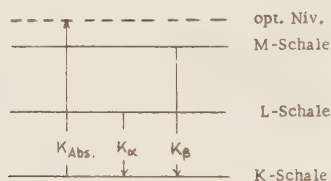


Abb. 7
Schematische Darstellung
der Verhältnisse bei
Röntgenspektren

Nun konnte A. FAESSLER ^{34,35}) feststellen, dass das K_{α} -Röntgenemissionsspektrum eines Elementes vom chemischen Bindungszustand dieses Elementes abhängt. Und zwar zeigt sich eine qualitativ abnehmende Elektronendichte in Kernnähe durch eine Verschiebung des K_{α} -Dubletts nach kleineren Wellenlängen hin an. Einer abnehmenden Elektronendichte in Kernnähe entspricht aber chemisch gesehen eine Oxydation des betreffenden Elementes. Enthält eine Verbindung ein bestimmtes Element in zwei verschiedenen Oxydationsstufen (z. B. Schwefel in Thiosulfat), so erhält man zwei K_{α} -Dublette. Umgekehrt kann man auf das Vorliegen einer bestimmten Oxydationsstufe eines Elementes in einer chemischen Verbindung schliessen, wenn die Substanz ein einheitliches K_{α} -Dublett liefert.

Aber auch Unterschiede von Bruchteilen einer Oxydationsstufe, wie sie etwa auftreten, wenn an einem Element Liganden verschiedener Elektronegativität gegeneinander ausgetauscht werden, können noch messend durch eine Verschiebung des K_{α} -Dubletts verfolgt werden.

23.2 Zur Aufnahmetechnik

Üblicherweise erfolgt die Anregung des Röntgenspektrums mit Kathodenstrahlen auf der Antikathode einer Röntgenröhre. Dieser starken Energieeinstrahlung sind jedoch nur die wenigsten Substanzen gewachsen. Die meisten chemischen Verbindungen unterliegen hierbei einer Veränderung durch Zersetzung. Es ist daher von Bedeutung, dass A. FAESSLER ³⁶⁾ eine Methode entwickeln konnte, bei der man auf eine Anregung des Spektrums durch Kathodenstrahlen verzichtete und statt dessen energieärmere Röntgenstrahlen zur Anwendung brachte. Dies war insbesondere durch die Konstruktion einer äusserst lichtstarken Röntgenröhre (siehe E. ALEXANDER und A. FAESSLER ³⁷⁾) möglich geworden.

Für die eigentlichen Aufnahmen diente ein Hochvakuum spektograph mit fokussierendem Kristall aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg ³⁸⁾. Referenzlinien waren das K_{α} -Dublett des Cobalts in IV. Ordnung.

23.3 K_{α} -Röntgenemissionsspektren der Silicide des Calciums

Um einen vergleichenden Überblick gewinnen zu können, wurden neben den Calciumsiliciden noch zwei besonders charakteristisch erscheinende Silicide anderer Metalle untersucht. Die erhaltenen Wellenlängen der K_{α} -Dubletts finden sich in folgender Tabelle 8:

Tabelle 8

K_{α} -Röntgenemissionsspektren des Si

Verbindung	Si	Mg ₂ Si	Li ₄ Si	CaSi ₂	CaSi	Ca ₂ Si
$K_{\alpha 1}: \lambda[X-E]$	7111.16	7111.41	7111.27	7111.08	7110.99	7111.61
$K_{\alpha 2}: \lambda[X-E]$	7113.77	7114.05	7113.89	7113.72	7113.62	7114.25

Die Fehlergrenze betrug 0,06 X-Einheiten. Eine graphische Übersicht der gefundenen $K_{\alpha 1}$ -Linien zeigt Abb. 8 Seite 24.

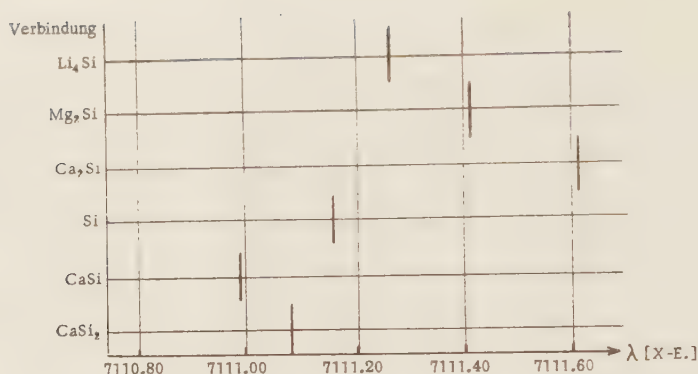


Abb. 8 K_{α_1} -Röntgenemissionslinien des Siliciums

23.4 Diskussion der Ergebnisse

Das Silicium in der Verbindung Ca_2Si zeigt wie in dem angeführten Magnesium- und Lithiumsilicid ein K_{α} -Dublett, welches im Vergleich zum Element Silicium deutlich nach längeren Wellen verschoben ist. Diese Verschiebung entspricht aber nach den Ausführungen in Kapitel 23.1 einer im Vergleich zu Silicium höheren Elektronendichte in Nähe des Siliciumzentrums. Die Siliciumatome in den Siliciden Li_4Si , Mg_2Si und Ca_2Si sind demnach negativ aufgeladen, haben also silicidischen Charakter. Das entspricht ganz den herkömmlichen Vorstellungen; denn lässt man auf diese Silicide etwa Säuren einwirken, so kann man in gewohnter Weise die leichter flüchtige Säure "Silan" aus dem Salz austreiben. Wie man weiterhin sieht, ist Ca_2Si unter den untersuchten Siliciden am weitaus salzartigsten. Interessant ist, dass der silicidische Charakter der Verbindungen nicht den Elektronegativitäten der Metalle, Lithium, Magnesium und Calcium folgt. Hiernach sollte nämlich Ca_2Si und Li_4Si den gleichen silicidischen Charakter besitzen, Mg_2Si sollte schwächer silicidisch sein.

Ein ganz anderes Verhalten zeigen die Verbindungen $CaSi$ und $CaSi_2$. Hier liegt das K_{α} -Dublett im Vergleich zum Element Silicium bei kürzeren Wellen, was bedeutet, dass die Siliciumatome etwas positiv aufgeladen sein müssen. Eine davon unabhängige Bestimmung des K_{α} -Dubletts des Calciums in den Verbindungen $CaSi$ und $CaSi_2$ ergab, dass sich dieses kaum vom Dublett des reinen Elementes Calcium unterscheidet. Das Dublett des Calciums in der Verbindung

Ca_2Si ist dagegen wie zu erwarten stark nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Man gewinnt demnach die Überzeugung, dass die Silicide CaSi und CaSi_2 in Wirklichkeit gar keine wahren Silicide sind, sondern legierungsartigen Aufbau besitzen. Diese Befunde wurden durch die $K\beta$ -Röntgenemissionsspektren sowie die chemischen Eigenschaften der Verbindungen unterstützt.

Das Silicium nimmt demnach in den Siliciden CaSi_2 und CaSi keine Elektronen vom Calcium auf unter Bildung von $\text{Ca}^{++} 2 \text{Si}^-$ bzw. $\text{Ca}^{++} \text{Si}^{--}$, sondern es gibt umgekehrt Elektronen an das "Elektronengas" der Legierung ab:



Hiermit würde auch sehr schön die Tatsache übereinstimmen, dass das Silicium im CaSi positiver aufgeladen ist ($K\alpha$ -Dublett bei kürzeren Wellenlängen) als im CaSi_2 ; denn pro Siliciumatom können ja in der Verbindung CaSi 2 Elektronen abgegeben werden, in der Verbindung CaSi_2 dagegen nur 1 Elektron.

Die erhaltenen physikalischen Ergebnisse stehen in gewissem Gegensatz zur ZINTLschen Regel, nach der sich Elemente, die 1 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehen, in Verbindung mit stark elektropositiven Metallen wie Anionen verhalten ^{39,40,41}). Immerhin spricht ZINTL selbst von einer gewissen Unschärfe der ZINTL-Grenze und gelangt zu der einschränkenden Regel, dass nur die an unedlem Metall reichste Verbindung eines Systems zweier ZINTL-Metalle mit valenzmässiger Zusammensetzung salzartigen Charakter aufweist. Unter diesem Gesichtspunkte lassen sich die oben erwähnten Verbindungen Ca_2Si , Mg_2Si und Li_4Si schön einordnen. Bedenkt man jedoch die Tatsache, dass auch die Verbindungen CaSi und CaSi_2 valenzmässig abgesättigt sind, wie sich aus der Röntgenstrukturanalyse ergab, so würde man noch stärkere Einschränkungen der Regel fordern. Es wäre denkbar, dass in den Legierungen CaSi_2 und CaSi das Silicium nicht im einzelnen als Siliciumatom, sondern im ganzen als Silicium-Fläche bzw. Silicium-Kette betrachtet werden muss, wobei jede Siliciumeinheit ein oder zwei freie Aussenelektronen besitzen würde. In dieser Sicht wäre die Silicium-Fläche mit den Alkalimetallen, die Silicium-Kette mit den Erdalkalimetallen zu vergleichen, die ja entsprechend der ZINTLschen Regel mit elektropositiven Elementen wie Calcium nur Legierungen bilden.

Für die eigenen Untersuchungen, die auf die Darstellung einer neuen Modifikation des Siliciums zielten, kann aus den Röntgenemissionsspektren der Schluss gezogen werden, dass sich nur die Verbindungen CaSi und CaSi_2 zur Darstellung eignen werden, da ja nur in diesen Verbindungen Silicium metallisch vorliegt.

2.4 Chemische Eigenschaften der Silicide des Calciums

Die drei Silicide des Calciums sind thermisch sehr beständige Verbindungen. Erst oberhalb von 1000°C treten Veränderungen ein (siehe Kapitel 2.2). Gegen Luft bei Zimmertemperatur ist nur das Ca_2Si unbeständig, welches im Laufe von einigen Tagen in ein feines hellgraues Pulver aus Calciumoxid und Siliciumoxid zerfällt. Andere Oxidationsmittel wie Protonen, bestimmte Metallionen oder Halogene greifen auch CaSi und CaSi_2 leicht an. Über diese verschiedenen Oxidationsreaktionen sei im folgenden berichtet.

24.1 Reaktionen der Calciumsilicide mit Säuren und Basen

241.1 Verhalten gegen Wasser

Während CaSi_2 völlig beständig gegen Wasser ist, reagiert CaSi bei Zimmertemperatur bereits langsam damit unter Bildung von Wasserstoff, Silanen und einem weissen, bis jetzt nicht näher untersuchten Körper, der mit Laugen unter stürmischer Wasserstoffentwicklung zerfällt. Ca_2Si setzt sich lebhaft mit Wasser unter Gasentwicklung um, wobei ebenfalls ein weisser Festkörper zurückbleibt. Diese Befunde decken sich mit den Angaben von F. WÖHLER ¹⁵⁾, L. WÖHLER ²³⁾ und V. LOUIS ²⁴⁾.

241.2 Verhalten gegen HCl in protonenaktiven Lösungsmitteln

2412.1 Einwirkung von konzentrierter Ammonchlorid-Lösung

Nach Versuchen von V. LOUIS ²⁴⁾ reagiert Ca_2Si mit wässriger Ammonchlorid-Lösung, CaSi setzt sich dagegen nicht um, ebenso CaSi_2 . Dementgegen konnte J. v. BONIN ³²⁾ bei der Behandlung von CaSi_2 mit einer Ammonchlorid-Lösung eine Gasentwicklung beobachten, "wobei sich ein feinkristallines schwarzes Material vom Aussehen des CaSi_2 bildete", welches seinerseits mit verdünnter Salzsäure zu Luteokon zersetzt werden konnte (CaSi_2 setzt sich mit verdünnter Salzsäure nach F. WÖHLER zu Luteokon um;

$\text{CaSi}_2 + [\text{HCl}/\text{HOH}] \longrightarrow \text{CaCl}_2 + n \text{H}_2 + \text{Si}_2\text{O}(\text{H})_x(\text{OH})_{2-x}$; siehe Kapitel 2412.2). Er nahm dies zum Anlass einer Hypothese, nach der, wie schon im Kapitel 2.3 erwähnt, zwei Formen von CaSi_2 existieren sollen, ein CaSi_2 (I), welches mit Ammonchlorid-Lösung nicht reagiert, und ein CaSi_2 (II), welches mit einer derartigen Lösung unter Wasserstoffentwicklung zerfällt.

Da das von mir hergestellte CaSi_2 röntgenographisch als einheitlich erkannt wurde, also entweder CaSi_2 (I) oder CaSi_2 (II) sein musste, war es interessant, die J. v. BONIN'schen Versuche mit diesem Präparat zu wiederholen. Überraschenderweise reagierte aber auch dieses Produkt nur teilweise unter Zurücklassen eines feinkristallinen Materials, welches wie bei J. v. BONIN mit verdünnter Salzsäure zu Luteokon abreagierte. Es konnte nun festgestellt werden, dass der prozentuale primäre Umsatz mit konzentrierter wässriger Ammonchlorid-Lösung vom Prozentsatz des freien im Ausgangsmaterial enthaltenen Siliciums abhängig ist. Quantitativ ergab sich nämlich (Tabelle 9):

Tabelle 9

Versuch	Zusammensetzung von CaSi_2			% Umsatz von CaSi_2	
	% Ca	% geb. Si	% freies Si	mit $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HOH}$	mit HCl/HOH
16	38.2	52.3	9.57	84.2	15.8
17	38.7	56.3	4.06	89.5	10.5

Die Prozentzahlen der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials sind hier alle auf die Einwaage bezogen.

Zur Erklärung dieser Tatsachen greift man zweckmässig auf die röntgenographischen Untersuchungen des Kapitels 3.3 zurück. Hiernach liegt im CaSi_2 ein Fehlordnungsgitter, verursacht durch den Überschuss an freiem Silicium, vor. Stellt man sich die Fehlordnung näherungsweise derart vor, dass das freie Silicium kleine Bezirke von CaSi_2 mehr oder weniger stark umschliesst, so kann der Grund dafür, dass die Reaktion mit einer Ammonchlorid-Lösung unvollständig verläuft, auf plausible Weise erklärt werden. Je nach Art und Konzentration der angreifenden Agentien bleiben Bezirke ab einer bestimmten "Stärke der Umhüllung" durch freies Silicium unangetastet. Ganz allgemein

muss demnach die Abweichung A, unter der der Prozentsatz an nicht umgesetztem CaSi_2 verstanden sein soll ($A = 100\% - \% \text{ Umsatz}$), eine Funktion der zur Einwirkung gelangenden Reagentien R und des freien Siliciums Si sein:

$$A = f(R, \text{Si}). \quad (13)$$

Hieraus folgt:

$$f_1(R) = \frac{A}{f_2(\text{Si})} \quad (13a)$$

Bei Verwendung gleicher Reagentien wird die linke Seite der Gleichung (13a) konstant, so dass nun gilt:

$$K_R = \frac{A}{f_2(\text{Si})} \quad (13b)$$

Man darf nun annehmen, dass in 1. Näherung die Funktion $f_2(\text{Si})$ einer Potenz von (Si) folgt, da ja die Abweichung A stetig mit der Zunahme an freiem Silicium wachsen soll. Aus den zwei Experimenten (Versuch 16, 17) ergibt sich nun folgendes (Tabelle 10):

Tabelle 10

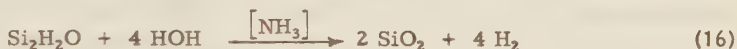
Versuch	$K_R = \frac{A}{\% \text{ freies Si}}$	$K_R = \frac{A}{\sqrt{\% \text{ freies Si}}}$	$K_R = \frac{A}{\sqrt[3]{\% \text{ freies Si}}}$
16	1.65	5.11	7.45
17	2.59	5.21	6.58

Man sieht, nur $f_2(\text{Si}) \approx \sqrt{\% \text{ freies Si}}$ erfüllt die Konstanzbedingung annähernd gut. Dass die Funktion nicht linear verläuft, wie man erwarten könnte, muss daran liegen, dass sich freies Silicium bevorzugt an bereits vorhandenen Silicium-Kristallkeimen ansiedelt. Die endgültige Gleichung lautet demnach:

$$K_R = \frac{A}{\sqrt{\% \text{ freies Si}}} = \frac{100 \% - \% \text{ Umsatz}}{\sqrt{\% \text{ freies Si}}} \quad (14)$$

K_R hat für jeden Umsatz von CaSi_2 mit irgendeinem Reaktionspartner einen bestimmten Wert. Je kleiner hierbei der Zahlenwert von K_R ausfällt, desto größere Barrieren von freiem Silicium können durch das angreifende Agens überwunden werden.

Der Verlauf der Reaktion von CaSi_2 mit konzentrierter wässriger Ammonchlorid-Lösung konnte folgendermassen aufgeklärt werden (Versuch 16, 17): Das saure Ammonchlorid greift CaSi_2 wie verdünnte Salzsäure unter Siloxenbildung an (siehe Kapitel 2412.2); das hierbei freiwerdende Ammoniak katalysiert die Zersetzung des Siloxens durch Wasser unter Bildung von Siliciumdioxid und Wasserstoff:



Der gebildete Festkörper besteht neben Silicium und nicht umgesetztem CaSi_2 nur aus der stöchiometrisch zu fordernden Menge Siliciumdioxid. Das entstehende Ammoniak entweicht langsam und ist leicht am Geruch zu erkennen. Fängt man das Ammoniak ab, z. B. mit Formaldehyd ($\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HOH} + \text{CH}_2\text{NH} \rightleftharpoons \text{Urotropin}$), so läuft nur Reaktion (15) ab, und man erhält Luteokon.

2412.2 Einwirkung von verdünnter Salzsäure

Die Reaktion mit verdünnter Salzsäure ist meistens zur Charakterisierung der drei Silicide des Calciums herangezogen worden, obwohl gerade diese Umsetzung zu den widersprechensten Befunden in der Literatur geführt hat.

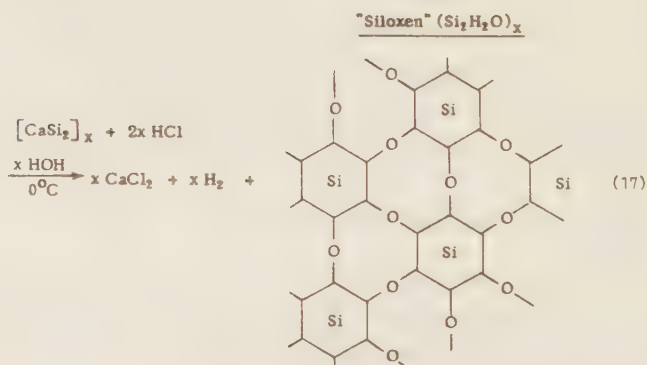
So charakterisiert F. WÖHLER ¹⁵⁾

Calciumdisilicid

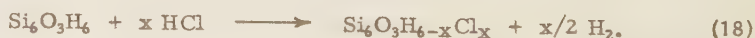
als einen Körper, der mit verdünnter Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung ein hell-orangelgelbes Produkt bildet. O. HÖNIGSCHMID ²¹⁾ und A. KOLB ²²⁾ bestätigen dieses Verhalten, nur bildeten sich neben den erwähnten Produkten noch

Silane, welche sich durch leichtes "Funken" an der Luft bemerkbar machten. L. WÖHLER ²³⁾ und V. LOUIS ²⁴⁾ bestreiten wiederum das Auftreten von Silanen und sprechen von der Bildung eines gelbgrünen Reaktionsproduktes. H. KAUTSKY ^{42,43,44)} erhält mehrere Festprodukte und zwar orangegelbe, hellgelbe, gelbgrüne und auch weisse, wobei mit der Zeit der Einwirkungsdauer der Säure die weissen Körper zu Gunsten der farbigen verschwinden.

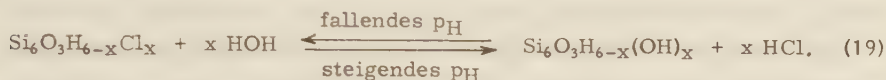
Unterstützt durch eigene Versuche an CaSi_2 -Präparaten lassen sich die Ergebnisse der verschiedenen Autoren leicht auf einen Nenner bringen, wenn man nicht die erhaltenen Produkte der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf CaSi_2 miteinander vergleicht, sondern vielmehr die Art der Reaktionsbedingungen, die zu diesen Produkten geführt haben. Von Ausschlag für die Umsetzung ist hauptsächlich die Konzentration der Salzsäure, die Einwirkungsdauer der Säure, die Korngrösse des verwendeten CaSi_2 -Präparates sowie die Art des einwirkenden Lichtes. Ganz allgemein wird man annehmen dürfen, dass primär CaSi_2 mit Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Calciumchlorid und farblosem Siloxen $(\text{Si}_2\text{H}_2\text{O})_x$ reagiert:



Siloxen wird anschliessend in einer Folgereaktion durch Salzsäure chlorierend oxydiert, wobei mit steigender Chlorierungsstufe grünlichgelbe bis gelbe Produkte entstehen:



Je nach dem p_H -Wert der Salzsäure hydrolysieren die gebildeten Chlorsiloxene mehr oder minder stark zu rotbraunen Oxysiloxenen;



Das in verdünnter Salzsäure sich bildende gelbgrüne Produkt soll als Luteokon bezeichnet werden. Gibt man Luteokon in Wasser, so erhält man das von F. WÖHLER beschriebene orangegelbe Reaktionsprodukt.

Verwendet man sehr feingepulvertes CaSi_2 (Korndurchmesser ungefähr 0.05 - 0.1 mm) als Ausgangsmaterial, so wird die Reaktion mit Salzsäure sehr heftig, und man erhält neben Wasserstoff noch selbstentzündliche Silane. Es treten hierbei wahrscheinlich so starke lokale Überhitzungen ein, dass das Siloxen zerfällt;



Reaktion (20) lässt sich auch direkt mit Siloxen durchführen.

Siloxen ist in Substanz abfangbar, wenn man nach H. KAUTSKY ⁴²⁾ mit sehr verdünnter alkoholisch-wässriger Salzsäure unter Lichtausschluss arbeitet. Nun war es im Hinblick auf die Arbeiten von J.v. BONIN ⁴⁵⁾ von Interesse, Reaktion (17) zu überprüfen. J.v. BONIN erhielt, obwohl er die H. KAUTSKYschen Vorschriften genau einhielt, immer gelbe und weisse Reaktionsprodukte nebeneinander und gelangte dadurch zu der Hypothese, dass das von ihm postulierte metallische CaSi_2 (I) ein weisses, das silicidische CaSi_2 (II) ein gelbes Produkt lieferte (siehe auch Kapitel 2.3 und 2412.1), wobei gelbes und weisses Produkt untereinander isomer sein sollten (Abb. 9)

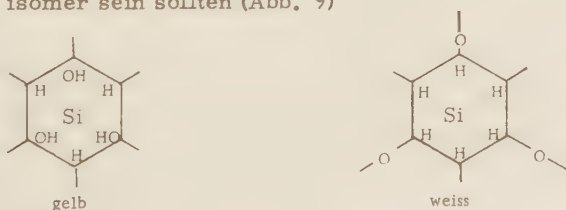


Abb. 9

Die eigenen Versuche (Versuch 18) bestätigen nun eindeutig die Ergebnisse von H. KAUTSKY, widerlegen also wiederum die Existenz zweier CaSi_2 Modifikationen. Das Auftreten von gelben Reaktionsprodukten muss nach Reaktion (18) auf einer teilweisen Chlorierung des Siloxens beruhen, die nach H. KAUTSKY unter Lichtkatalyse eintritt. Da J. v. BONIN unter Lichtausschluss arbeitete, ist anzunehmen, dass auch Eisen, welches in technischem CaSi_2 reichlich vorhanden ist, die Reaktion (18) katalysiert. J. v. BONINs Analysenergebnisse sprechen nicht gegen diese Vermutung.

Im einzelnen ergab Versuch 18 folgende in Tabelle 11 aufgeführte Ergebnisse:

Tabelle 11

	mMol H_2 gef.	mMol H_2 ber. für 92% Umsatz)	mMol freies Si $\hat{=}$ mMol H_2
Primärwasserstoff	0.92	0.92	
Sekundärwasserstoff	4.14	3.68	0.264 0.53

Die Daten beziehen sich auf 1 mMol CaSi_2 (Einwaage 103.4 mg, 7.2% freies Si). Der Primärwasserstoff bezieht sich auf Reaktion (17), der Sekundärwasserstoff auf Reaktion (16).

Die Primärreaktion (17) verläuft nur zu 92%. Dies ist nach den Ausführungen von Kapitel 2412.1 wieder auf die Anwesenheit von freiem Silicium, welches Bezirke von CaSi_2 umschliesst, zurückzuführen. Die Konstante der Gleichung (14) berechnet sich diesmal zu:

$$K_R = \frac{100\% - \% \text{ Umsatz}}{\sqrt{\% \text{ freies Si}}} = \frac{100 - 92}{\sqrt{7.2}} = 3.0.$$

Wie man sieht, unterscheidet sich $K_{R, \text{HCl/HOH/ROH}}$ um 2.1 Einheiten von $K_{R, \text{NH}_4\text{Cl/HOH}}$. Man kann daraus schliessen, dass K_R p_{H} -abhängig ist, und zwar sinkt K_R mit zunehmender Protonenkonzentration. Diese Tatsache zeigt sich auch darin sehr schön, dass verdünnte Salzsäure CaSi_2 bereits völlig zu lösen vermag, d.h. $K_{R, \text{HCl/HOH}} = 0$ (Versuch 19). Die Sekundärreaktion (16) liefert weit mehr Wasserstoff, als es dem geforderten Verhältnis von H_2 (primär) : H_2 (sekundär) = 1:4 entspricht. Da CaSi_2 alkalistabil ist (siehe Kapitel 241.5), muss der Wasserstoff einer Reaktion des freien Siliciums mit der Base

(Natronlauge) entstammen. Dies ist auch plausibel, wenn man bedenkt, dass das freie Silicium sicher in sehr feinteiliger, reaktionsfähiger Form vorliegt. Tatsächlich steht auch der unter Berücksichtigung des freien Siliciums berechnete Wert von $3,68 + 0,53 = 4,21$ mMol Wasserstoff in gutem Einklang mit den gefundenen 4.14 mMol Wasserstoff. Da die Reaktion des Siloxens mit Basen viel schneller verläuft als die Reaktion des freien Siliciums mit der Lauge, kann insbesondere, wenn man eine äusserst schwache Base einsetzt (z. B. Ammoniak), die störende Wasserstoffentwicklung des freien Siliciums einigermassen ausgeschaltet werden.

Zusammenfassend sind demnach folgende Reaktionen von CaSi_2 mit verdünnter Salzsäure möglich (Abb. 10):

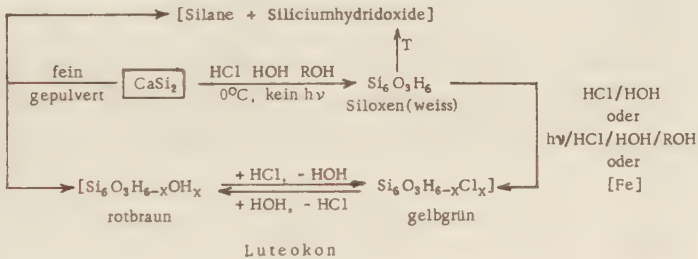


Abb. 10

Die Reaktion von

Calciummonosilicid

mit verdünnter Salzsäure verläuft unter Bildung von Wasserstoff und an Luft selbstentzündlichen Silanen ("Funken" an Luft) zu einem weissen, mit Laugen unter Wasserstoffentwicklung reagierenden Körper (L. WÖHLER²³). Mit sehr verdünnter wässrig-alkoholischer Salzsäure konnte die Bildung von Silanen unterdrückt werden. Die hierbei eintretende Reaktion wurde an Hand des entwickelten Primär- und Sekundärwasserstoffs verfolgt (Versuch 21), wobei als Primärwasserstoff jener bei Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf CaSi , als Sekundärwasserstoff jener bei der alkalischen Hydrolyse des weissen Reaktionsprodukts

gebildete Wasserstoff verstanden sein soll.

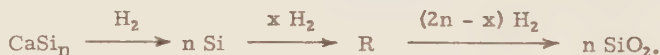
Tabelle 12

H ₂ (primär)	H ₂ (sekundär)	% Umsatz nach 12 Std. Reaktion
2.97 mMol	2.08 mMol	79.8

Die Einwaage betrug 143.4 mg. Der Umsatz berechnet sich aus der Tatsache, dass pro Mol CaSi 3 Mol Wasserstoff entstehen müssen.

Man ersieht aus Tabelle 12, dass sich CaSi in Säuren wesentlich langsamer zersetzt als CaSi₂ unter gleichen Bedingungen. Das gleiche Bild ergab sich schon bei der Einwirkung einer wässrigen Ammonchlorid-Lösung, mit der nur noch CaSi₂ reagiert.

Aus dem Verhältnis von Primär- und Sekundärwasserstoff lässt sich die mittlere Oxydationsstufe, die das Silicium im entstandenen Produkt einnimmt, berechnen. Allgemein entwickelt sich der Wasserstoff nach folgendem Reaktionsschema;



R ist das Reaktionsprodukt, das jeweils durch saure Zersetzung des entsprechenden Calciumsilicides CaSi_n entsteht und dessen Siliciumatome die mittlere Oxydationsstufe $\frac{2}{n} x$ einnehmen. Nun ergibt sich für das Verhältnis Primärwasserstoff (P) zu Sekundärwasserstoff (S):

$$\frac{P}{S} = \frac{1 + x}{2n - x} \quad \text{Hieraus folgt:} \quad \text{Ox}_{\text{Si}} = \frac{2}{n} x = \frac{2}{n} \left(\frac{2n P - S}{S + P} \right) \quad (21)$$

Für die mittlere Oxydationsstufe des weissen Reaktionsproduktes R aus Versuch 21 berechnet sich demnach mit Gleichung (21)

$$\text{Ox}_{\text{Si}} = \frac{2}{1} \left(\frac{2 \times 2.97 - 2.08}{2.97 + 2.08} \right) = 1.57.$$

Zur Erklärung des Versuchsmaterials könnte man sich vorstellen, dass sich CaSi wie CaSi₂ unter Oxydation des Calciums und gleichzeitiger Anlagerung von Wasser an das zurückbleibende Silicium zersetzt;



Der letzte Schritt, die Tautomerisierung der Verbindung (HSiOH) in -H₂SiO-, also die Einlagerung von Sauerstoff zwischen die Si-Si-Bindungen der Siliciumkette ist deshalb anzunehmen, weil das Reaktionsprodukt weiss ist (siehe Kapitel 24132, 3). Die Verbindung -H₂SiO- würde nun langsam mit der verdünnten Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung weiterreagieren;



Eine Verbindung mit der Oxydationsstufe 1.57 wäre demnach ein unter den Reaktionsbedingungen relativ stabiles Zwischenprodukt im Zuge der Reaktion (24).

Dicalciumsilicid

reagiert nach Angaben von V. LOUIS ²⁴⁾ ebenfalls mit verdünnter Salzsäure, wobei nur Wasserstoff entwickelt wird (kein "Funken").

Somit lassen sich nun überblickend und zusammenfassend folgende Reaktionen mit verdünnter Salzsäure als charakteristisch heranziehen (Tabelle 13):

Tabelle 13

Verbindung	Entwicklung von		Farbe des Reaktionsprodukts
	Wasserstoff	Silanen	
CaSi ₂	+	-	grün gelb
CaSi	+	+	weiss
Ca ₂ Si	+	-	weiss

2412.3 Einwirkung von konzentrierter Salzsäure

Sowohl Ca₂Si als auch CaSi reagieren mit konzentrierter Salzsäure unter Bildung von Wasserstoff und selbstentzündlichen Silanen (V. LOUIS ²⁴⁾). CaSi₂ bildet nach F. WÖHLER ¹⁵⁾ und H. KAUTSKY ⁴²⁾ ein gelbes blättchenförmiges Reaktionsprodukt, das von H. KAUTSKY als Chlorsiloxen angesprochen wird. Ein eigener Versuch (Versuch 20) bestätigte die Angaben der Literatur. Nach ungefähr 24 Stunden Reaktionsdauer war die Wasserstoffentwicklung (Primärwasserstoff) praktisch beendet; es war ein leuchtend gelbes Reaktionsprodukt entstanden, welches mit Laugen lebhaft unter Wasserstoffentwicklung (Sekundärwasserstoff) in Siliciumdioxid zerfiel. Über die quantitativen Verhältnisse unterrichtet folgende Tabelle 14:

Tabelle 14

H ₂ (primär)	H ₂ (sekundär)	Gesamtwasserstoff	
		gefunden	berechnet
1.12 mMol	3.61 mMol	4.73 mMol	4.70 mMol

Die Einwaage betrug 91.5 mg, was 90.1 mg reinem CaSi₂ entsprach.

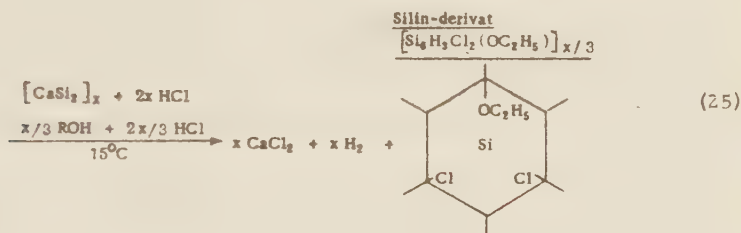
Für die mittlere Oxydationsstufe des Siliciums in dem mit konzentrierter Salzsäure entstehenden gelben Reaktionsprodukt R berechnet sich nach Gleichung (21):

$$\text{Ox}_{\text{Si}} = \frac{2}{n} \left(\frac{2n P - S}{P + S} \right) = \frac{2}{2} \left(\frac{2 \times 2 \times 1.12 - 3.61}{1.12 + 3.61} \right) = 0.184.$$

Da nun im Chlorsiloxen das mit Chlor behaftete Siliciumatom die Oxydationsstufe +2 hat, ist ungefähr jedes 11te Siliciumatom mit Chlor besetzt. Diese Chlorbesetzung des Siloxens ist anscheinend unter den Reaktionsbedingungen eine maximal mögliche. Unter schärferen Reaktionsbedingungen (erhöhte Temperatur, sehr lange Einwirkungsdauer) werden sicher noch weitere Si-H-Bindungen, ja wahrscheinlich auch Si-Si-Bindungen mit Salzsäure abreagieren, bis schliesslich Perchlorsiloxen Si₂OCl₄ oder sogar Perchlorsiloxan Si₂OCl₆ entsteht.

2412.4 Einwirkung von absolut alkoholischer Salzsäure

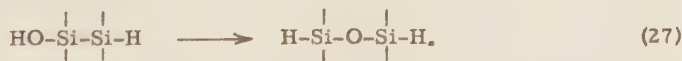
Die Reaktion von Calciumdisilicid mit alkoholischer Salzsäure wurde von G. SCHOTT und D. NAUMANN ⁴⁶⁾ untersucht. Die Autoren konnten, wenn die Reaktionstemperatur nicht über Zimmertemperatur hinausging, ein braunes Silinderivat $\text{Si}_4\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ isolieren;



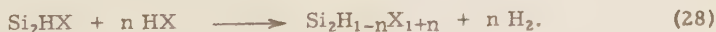
Man kann sich den Verlauf der Reaktion analog der Bildung von Siloxen denken. An das primär gebildete Silicium (Reaktion (4): $\text{CaSi}_2 + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2 + 2 \text{"Si"}$) lagert sich HX an ($\text{X} = \text{OH}, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{Cl}$):



Während nun das Produkt Si_2HX im Falle $\text{HX} = \text{HOC}_2\text{H}_5$, HCl in der Kälte nicht weiterreagiert, folgt im Falle $\text{HX} = \text{HOH}$, HCl auf Reaktion (26) sofort Tautomerisierung zu Siloxen:



Bei tiefen Temperaturen (0°C bis Zimmertemperatur) ist die Si-H -Bindung im allgemeinen gegen Säuren beständig. Bei höheren Temperaturen wirkt jedoch HX unter Wasserstoffentwicklung auf das Reaktionsprodukt Si_2HX ein:



So entsteht aus Siloxen Chlorsiloxen, aus dem Polysilin $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bei 50°C allmählich ein siloxenartiger Körper, da die Si-H-Bindung mit dem aus Alkohol entstammenden Wasser



nach Reaktion (28) abreagiert und sich anschliessend unter Tautomerisierung (Reaktion (27)) Sauerstoff zwischen die Si-Si-Bindungen einlagert.

Ein eigener Versuch (Versuch 22) der in n-Butanol bei 100°C ausgeführt wurde, bestätigte ebenfalls Reaktion (28). Es entstand hierbei ein gelbes Produkt mit der Oxydationsstufe +2 des Siliciums. Dem entspräche ein völlig durch Butoxyl- und Chlor-Reste substituiertes Siloxen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Si}_6\text{O}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_n\text{Cl}_{6-n}$.

Die Reaktion von Calciummonosilicid mit alkoholischer Salzsäure wurde von R. SCHWARZ und F. HEINRICH ⁴⁷⁾ untersucht. Die Autoren erhielten bei Zimmertemperatur einen braunen, an Luft selbstentzündlichen Körper, der mit Wasser ein gelbes Reaktionsprodukt lieferte, mit verdünnten Säuren langsam, mit konzentrierten schnell unter Wasserstoffentwicklung zerfiel und den sie als Polysilen $(\text{SiH}_2)_x$ ansprachen;



Reaktion (30) widerspricht ganz der Auffassung, nach der sich CaSi wie eine Legierung verhalten sollte (siehe Kapitel 2.3). Nun machen gewisse Einzelheiten der Arbeit von R. SCHWARZ stutzig. So war die Zusammensetzung des Ausgangsproduktes CaSi nach seinen Angaben folgende: 46.1% CaSi, 49.2% Ca, 4.7% FeSi (?). Es ist fraglich, ob das freie Calcium, das zum Silicid addiert die Formel $\text{Ca}_{2,8}\text{Si}$ ergäbe, nicht doch als gebundenes Calcium aufgefasst werden muss; es hätte demnach das Silicid Ca_2Si vorgelegen (auch die niedrige Darstellungstemperatur von 1050°C spricht dafür). Weiterhin zeigte das braune Reaktionsprodukt nicht das geforderte Atomverhältnis von Si : H = 1 : 2, sondern nur Si : H = 1 : 1.67. Nimmt man jedoch an, dass Ca_2Si das Ausgangsprodukt war, so wäre die Bildung eines teilweise oxydierten Polysilens leicht zu verstehen. Ist es doch bekannt, dass Mg_2Si bei Einwirkung von Säuren unter Bildung von höheren Silanen zerfällt. Als Zwischenprodukt des komplizierten Reaktionsverlaufs nehmen R. SCHWARZ und P. ROYEN ⁴⁸⁾ die Bildung von SiH_2 an;

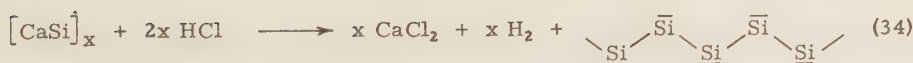
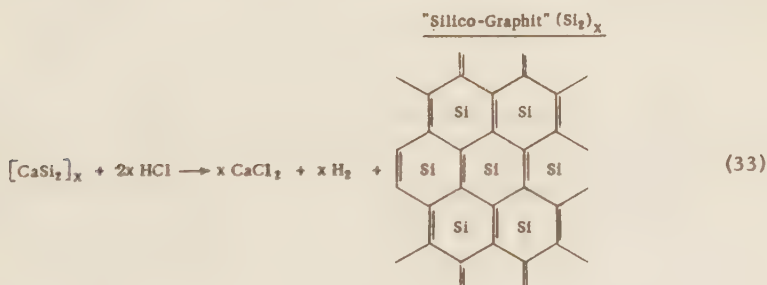


Das gebildete SiH_2 zerfällt unter den Reaktionsbedingungen in flüchtige Silane und ein nichtflüchtiges, teilweise oxydiertes Polysilen.

Die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Dicalciumsilicid wurde bis jetzt noch nicht in der Literatur beschrieben.

241.3 Verhalten gegen HCl in protoneninaktiven Lösungsmitteln

Wie der vorangehende Abschnitt 241.2 gezeigt hat, wirkt Chlorwasserstoff in Wasser oder Alkohol unter milden Bedingungen oxydierend auf das Calcium in den Siliciden CaSi_2 und CaSi ein (Reaktion (4) und (22)). Das Zwischenprodukt "Si" reagiert anschliessend unter Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen weiter. Nun wäre zu erwarten, dass man das Zwischenprodukt "Si" dann abfangen könnte, wenn man in einem polaren Lösungsmittel arbeitete, welches sich nicht an "Si" anlagern würde. Eine Umsetzung dieser Art sollte ausgehend von CaSi_2 zur Darstellung einer graphitartigen Siliciummodifikation, ausgehend von CaSi zu einer kettenförmigen Siliciummodifikation, führen:



Versuche in dieser Richtung werden im folgenden berichtet.

2413.1 Einwirkung absolut ätherischer Salzsäure

Nach G. SCHOTT und D. NAUMANN ⁴⁶⁾ ist CaSi_2 am Siedepunkt von Diäthyläther gegen Chlorwasserstoff beständig. Um bei höheren Temperaturen arbeiten zu können, musste man zu Dimethylglykoläther (Sdp. 80°C) und n-Dibutyläther (Sdp. $130-140^\circ\text{C}$) greifen (Versuche 23 und 24). Trotz mehrstündigen Erhitzens der von Chlorwasserstoff durchspülten Äther/ CaSi_2 -Suspension wurde kein Umsatz erzielt; CaSi_2 verblieb unverändert im Reaktionsgefäß. Die Konzentration an Protonen in einer an Chlorwasserstoff gesättigten Ätherlösung reicht wahrscheinlich noch nicht für einen erfolgreichen Umsatz gemäss (33) aus.

Auch auf CaSi wirkt ätherische Salzsäure nicht ein, wie R. SCHWARZ und F. HEINRICH ⁴⁷⁾ berichten. Über die Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf Ca_2Si ist bis jetzt noch nichts bekannt.

2413.2 Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Calciumdisilicid in Kieselsäuretetraalkylester

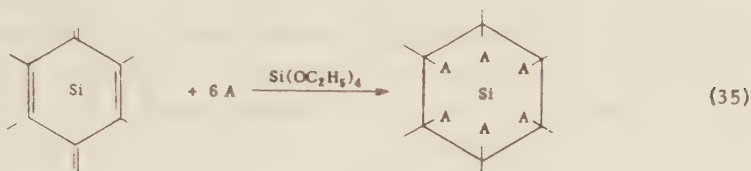
Ein Umsatz von CaSi_2 mit Chlorwasserstoff in Kieselsäuretetraalkylester erfolgt glatt zu einem braunen Produkt, wenn man bei 100°C arbeitet (Versuch 25). Die Deutung der Reaktion nach Gleichung (33) stösst jedoch schnell auf den Widerstand der analytischen Ergebnisse, die in Tabelle 14 zusammenfassend dargestellt sind:

Tabelle 14

Analyse	Einwaage	ml alkalischer H_2		Si : H_2
		theoretisch	experimentell	
1	237.0 mg	16.94	8.24	-
2	228.6 mg	16.31	7.67	-
3	-	-	1.21	1 : 1.43

Man kann demnach in diesem Fall die Siliciumschichten des CaSi_2 nicht freilegen, ohne dass diese in einer Sekundärreaktion sofort unter Oxydation weiterreagieren. Die Oxydationsstufe der entstandenen Verbindung folgt aus Analyse 3 annähernd zu +1; ihr entspräche ein völlig mit Resten A besetztes Siliciumnetz.

Der Reaktion (33) scheint somit Reaktion (35) zu folgen:



Eine qualitative Aussage über die wahrscheinliche Beschaffenheit von A liefert der Befund, dass sich nach erfolgtem Umsatz im Kieselsäureester einige ml Äthanol fanden, die nur durch Reaktion von Chlorwasserstoff mit Kieselsäureester entstanden sein konnten (Versuch 26):



Man sollte also ein ähnliches Reaktionsprodukt erwarten, wie das von G. SCHOTT und D. NAUMANN ⁴⁶⁾ aus der Reaktion von CaSi_2 mit alkoholischer Salzsäure isolierte (siehe Kapitel 2412.4), bei dem - wahrscheinlich wegen der höheren Reaktionstemperatur - auch noch die drei restlichen Wasserstoffatome durch Chlor- bzw. Äthoxylgruppen ersetzt wären.

Alkohole unterliegen bei 100°C bereits merklich der Attacke durch Chlorwasserstoff:



Das entstandene Wasser müsste sich in Anwesenheit von Chlorwasserstoff mit CaSi_2 gemäss Reaktion (17) zu Siloxen umsetzen, wie auch bereits aus der Reaktion von alkoholischer Salzsäure mit CaSi_2 bei erhöhter Temperatur (Kapitel 2412.4) bekannt ist. Es hat sich jedoch gezeigt (Versuch 27), dass der Kieselsäureester als Wasserentzugsmittel wirkt. Er hat demnach zwei Funktionen für die Reaktion: Er dient als "Alkoholbildner" und als "Trockenmittel":



Um genauere Aussagen über das entstandene Reaktionsprodukt machen zu können, wurden der Gang der Wasserstoffentwicklung, die quantitative Analyse und die Eigenschaften des Reaktionsproduktes untersucht.

24132.1 Der Gang der Wasserstoffentwicklung

CaSi_2 ist gegen Laugen beständig (s. Kapitel 241.5). Dagegen wird das aus der Reaktion von Kieselsäureester, Chlorwasserstoff und CaSi_2 unter Wasserstoffentwicklung (Primärwasserstoff) gebildete braune Reaktionsprodukt von Laugen unter Wasserstoffentwicklung (Sekundärwasserstoff) zu Siliciumdioxid zersetzt. Lässt man demnach CaSi_2 in Kieselsäureester mit Chlorwasserstoff reagieren, so kann durch Zusatz von Laugen die Reaktion zu jedem Zeitpunkt gestoppt werden. Bereits umgewandeltes CaSi_2 wird hierbei zu SiO_2 abreagieren, während nicht angegriffenes CaSi_2 unverändert zurückbleiben muss. Der entwickelte Gesamtwasserstoff, auf die Einwaage bezogen, ergibt so den prozentualen Umsatz.

Ein erster ungenauer Versuch (Versuch 25) zeigte qualitativ den Verlauf der Wasserstoffentwicklung bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf CaSi_2 in Kieselsäuretetraäthylester (Abb. 11):

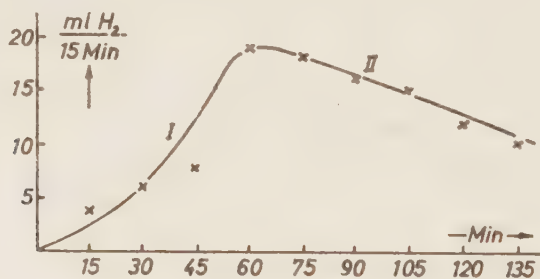


Abb. 11 Gang der H_2 -Entwicklung bei der Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in $\text{Si}(\text{OR})_4$

Die Reaktion läuft in den ersten Minuten sehr langsam an, um dann aber rasch an Geschwindigkeit zu gewinnen. Nach ungefähr einer Stunde erreicht die Wasserstoffentwicklung pro Zeiteinheit ihren höchsten Wert und sinkt hierauf wieder langsam ab. Nach 4-6 Stunden ist die Reaktion beendet. Einer starken Zunahme der Wasserstoffentwicklung pro Zeiteinheit (I) folgt also eine langsame Abnahme (II). Dieser Tatsache würde z. B. die Annahme einer "Zwischenstufe" gerecht, die unter rascher Wasserstoffentwicklung gebildet wird und selbst unter langsamerer Wasserstoffentwicklung in das Endprodukt übergeht. Das würde aber wiederum bedeuten, dass bereits vom Beginn des Kurvenbereiches (II) an die Gesamtwasserstoffmenge eines vollen 4-7stündigen Umsatzes entwickelt wird;

denn das hypothetische "Zwischenprodukt" soll sich schneller bilden als zersetzen.

Die Versuche 28-31, bei denen Calciumdisilicid (3,4% freies Silicium) mit Chlorwasserstoff in Kieselsäuremethylester bei 100°C verschieden lang umgesetzt wurde, bestätigen die Überlegungen. Die Versuchsergebnisse finden sich in folgender Tabelle 15:

Tabelle 15

Reaktionszeit	7 Std.	4 Std.	2.5 Std.	1.25 Std.
% Umsatz	90.0	89.7	89.0	90.0

90% Umsatz ist, wie man sieht, der "charakteristische Umsatz" der Reaktion. Dass kein grösserer Umsatz zu erzielen ist, könnte darauf beruhen, dass, wie schon früher beschrieben, freies Silicium CaSi_2 umgibt und somit einer Reaktion entzieht. Für die Konstante der in Kapitel 2412,1 abgeleiteten Gleichung (14) errechnet sich hierbei:

$$K_{R, \text{Si(OMe)}_4} = \frac{100 \% - \% \text{ Umsatz}}{\sqrt{\% \text{ freies Si}}} = \frac{100 - 90}{\sqrt{3.4}} = 5.43$$

Hiernach wäre also Chlorwasserstoff in Kieselsäure bei 100°C ungefähr gleich wirksam wie Ammonchlorid in Wasser bei Zimmertemperatur ($K_{R, \text{NH}_4\text{Cl/HOH}} = 5.15$). Wahrscheinlicher aber als diese Deutung ist eine andere: Eine Reaktion von Chlorwasserstoff in Kieselsäureester bei 100°C ist nur bis zu einer gewissen Korngrösse des Ausgangsmaterials möglich. Da aber das pulverisierte Ausgangsmaterial CaSi_2 -Kristalle verschiedenen Durchmessers enthielt ($\approx 0.05 - 0.1 \text{ mm}$), wurden 10% an besonders grobem CaSi_2 nicht mehr umgesetzt. Gleiche Verhältnisse werden uns noch oft in dieser Arbeit begegnen.

Man erkennt aus Tabelle 15 jedoch weiterhin, dass sich bereits nach 1.25 Std. alles CaSi_2 zum "Zwischenprodukt" umgesetzt haben muss. Um näheres über dieses Zwischenprodukt zu erfahren, wurde der Primär- und Sekundärwasserstoff als Funktion der Zeit bestimmt und hieraus mittels Gleichung (21) die mittlere Oxydationsstufe des Si im Umsetzungsprodukt ermittelt. Experimentell ergab sich folgendes (Versuch 28-31): Abb. 12:

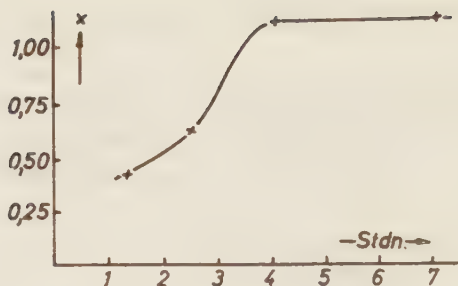


Abb. 12 Verlauf der mittleren Oxydationsstufen des Umsetzungsproduktes von HCl , CaSi_2 und $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in Abhängigkeit von der Zeit

Bereits nach 4 Stunden ist demnach die Reaktion beendet. Für die mittlere Oxydationsstufe des Siliciums darf man annähernd +1 setzen. Im Bereiche 1-4 Stunden nimmt die Oxydationsstufe stetig zu. In diesem Gebiet hat sich aber CaSi_2 schon vollständig zum "Zwischenprodukt" umgesetzt. Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, dass dieses "Zwischenprodukt" der Reaktion als eine Siliciumverbindung anzusehen ist, in der Silicium die mittlere Oxydationsstufe 0 einnimmt. Die gefundenen mittleren Oxydationsstufen des Siliciums setzen sich also jeweils aus jener des Zwischen- und des daraus sich bildenden Reaktionsproduktes R zusammen. Die Annahme, dass es sich bei dem Zwischenprodukt um den gesuchten Silicographit handle, ist nach obigen Erwägungen bestimmt zu verneinen. Dagegen erscheint es sehr wahrscheinlich, dass das Zwischenprodukt eine ähnliche Verbindung darstellt wie die von G. SCHOTT und D. NAUMANN ⁴⁶⁾ isolierte Substanz $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ($\text{Ox}_{\text{Si}} = 0$). Es würde sich demnach CaSi_2 mit Chlorwasserstoff unter rascher Wasserstoffentwicklung zu Calciumchlorid und aktivem Silicium "Si" umsetzen, wobei sich aber an das Silicium "in statu nascendi" (ohne Änderung der Oxydationsstufe) sofort Moleküle HB ($\text{B} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$) anlagern. Diese Addition muss als eigentlicher, die Gesamtreaktion auslösender Schritt betrachtet werden. Anschliessend oxydiert sich das Zwischenprodukt unter langsamer Wasserstoffentwicklung zum eigentlichen Reaktionsprodukt R. Die Reaktionsgleichungen (33) und (35) zerfallen also in folgende Abschnitte ($\text{HB}, \text{HC} = \text{A}$):

und H. P. SIEBEL ⁴⁹⁾, in der ähnliche sterisch behinderte Substitutionsverhältnisse an Siloxenderivaten beschrieben werden.

Eine Aussage über HC folgt nur aus einer quantitativ analytischen Bestimmung des Reaktionsproduktes, über die nachfolgend berichtet wird.

24132.2 Quantitative Aufarbeitung des in Kieselsäuretetramethylester entstehenden Produktes

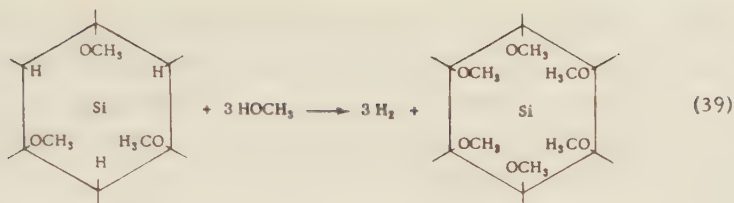
Rein qualitativ fand sich in dem gereinigten Reaktionsprodukt R Silicium, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, jedoch kein Chlor. Über die quantitativen Gewichtsverhältnisse unterrichtet folgende Tabelle 17 (da die Durchführung der Analyse in der Diplomarbeit beschrieben ist, soll hier im Versuchsteil auf eine Wiederholung der Beschreibung verzichtet werden):

Tabelle 17

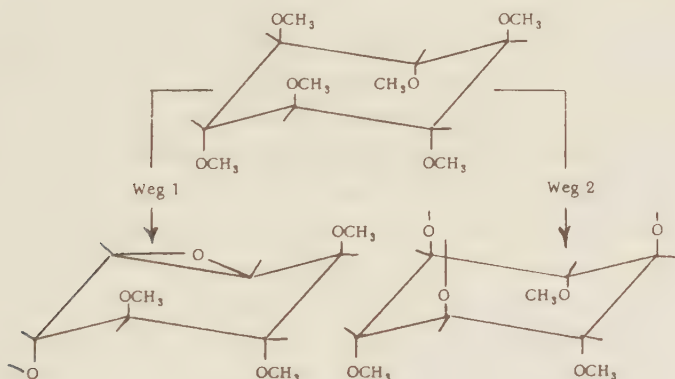
Element	Si	C	H	O
% bezogen auf Einwaage	60,1	12,2	3,06	24,7
mMol pro 100 mg Substanz	2,14	1,02	3,06	1,54
mMol bezogen auf Si = 1	1	0,476	1,43	0,722
Summenformel	$\text{SiO}_{0,246}(\text{OCH}_3)_{0,476} = \frac{1}{6} \text{Si}_6\text{O}_{1,5}(\text{OCH}_3)_3$			

An die Stelle von HB tritt demnach - ganz im Sinne des vorigen Abschnittes - Methanol (siehe Reaktion (38)), während für den Substituenten C ein halbes Sauerstoffatom zu setzen ist.

Eine Erklärung für den Eintritt des nur an Silicium gebundenen Sauerstoffs (C) macht gewisse Schwierigkeiten; sie ist hauptsächlich auf zwei Wegen möglich: Die Substanz $\text{Si}_6\text{O}_{1,5}(\text{OCH}_3)_3$ entsteht entweder schon während der eigentlichen Darstellung oder sie bildet sich aus einer Vorstufe innerhalb der Aufarbeitung. Der Primärschritt für beide Wege ist wohl die Einwirkung von Methanol auf die Si-H Bindungen des Zwischenproduktes unter Wasserstoffentwicklung:



Hierbei entsteht ein Polymethoxysilin I ($\text{Ox}_{\text{Si}} = +1$). Es würde nun eine Abspaltung von Dimethyläther folgen, die im Falle des Weges 1 - infolge der Anwesenheit von Calciumchloridschichten - zu Silico-epoxyden, im Falle des Weges 2 zu einer räumlichen Vernetzung der Siliciumschichten über Sauerstoffbrücken führen müsste;



Das hierbei entstehende Reaktionsprodukt soll als Polymethoxysilin II ($\text{Ox}_{\text{Si}} = +1$) bezeichnet werden.

Die Reaktionsweise des Weges 1 stösst sicher auf sterische Schwierigkeiten, so dass Weg 2 wohl der wahrscheinlichere ist. Insbesondere spricht noch die Tatsache für Weg 2, dass man, um konstante Einwaagen zu erhalten, die Substanz, nachdem das CaCl_2 mittels Methanol herausgelöst war, mehrere Stunden lang auf 100°C am Hochvakuum erhitzen musste. Es ist also leicht möglich, dass sich während des Erhitzens die Ätherabspaltung vollzieht.

Für die Möglichkeit einer Ätherabspaltung aus Alkoxysilanen sprechen unter anderem die Arbeiten von H. W. POST und C. H. HOFRICHTER ⁵¹⁾, die den Austausch von Alkoxygruppen in Gemischen zweier Tetraalkoxysilane studierten. Auch beim Nachbar- element, dem Phosphor, scheinen Ätherabspaltungen aus organischen Phosphorestern möglich zu sein ⁵²⁾.

24132. 3 Eigenschaften des Polymethoxysilins II

Verbindungen, die Silicium der Oxydationsstufe +1 enthalten, sind schon lange bekannt. Ihre Darstellung erfolgte meistens durch Halogenentzug aus einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel $X-Si(Hal)_3$, mittels Magnesium in einer der Grignard-Umsetzung analogen Reaktion:



Auf diesem Wege konnten G. SCHOTT und W. HERRMANN ⁵³⁾ das Polysilin SiH ($X = H$), M. SCHMEISSER ⁵⁴⁾ das Polyfluorsilin SiF ($X = F$) sowie das Polybromsilin $SiBr$ ($X = Br$) und E. WIBERG und H. DENK ⁵⁵⁾ das Polymethylsilin $SiCH_3$ ($X = CH_3$) darstellen. Allen diesen Verbindungen dürfte ein räumlich unregelmässig vernetztes Siliciumgitter gemeinsam sein, wie es in Abb. 13 veranschaulicht ist.

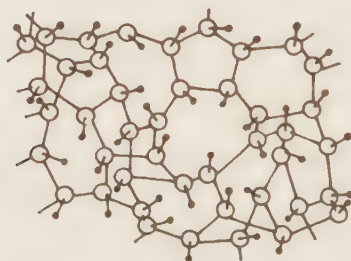


Abb. 13

Konstitutionsformel für $Si-X$

$\bigcirc = Si \quad \bullet = X$

Der Idealfall eines in einer Ebene ausgebildeten Siliciumnetzes kann durch Reaktion (40) nicht erreicht werden. Um ihn herbeizuführen, geht man zweckmässig schon von einem Siliciumschichtengitter aus, wie es im $CaSi_2$ vorliegt und führt den gewünschten Substituenten ein. Ein erster Versuch in dieser Richtung von G. SCHOTT und D. NAUMANN ⁴⁶⁾ mit dem Ziel, im $CaSi_2$ das Calcium gegen Wasserstoff auszutauschen, führte zwar nicht zum erhofften flächenförmigen

Polysilin $[\text{SiH}]_x$, doch immerhin zu einem Derivat, der schon öfters erwähnten Verbindung $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Im Falle der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf CaSi_2 in Kieselsäuremethylester erhält man ebenfalls ein substituiertes Polysilin, das Polymethoxysilin I. Dieses konnte zwar analytisch nur als Ätherabspaltungs-Produkt erfasst werden; es tritt aber sehr wahrscheinlich im Zuge der Reaktion auf. Die Konformation des Polymethoxysilins I zeigt Abb. 14:

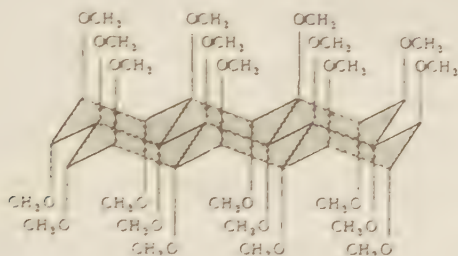


Abb. 14

Polymethoxysilin I

Die Ätherabspaltung führt zur Vernetzung der Polymethoxysilin-Schichten der Abb. 14 über Sauerstoffbrücken, wobei, wenn sie nach statistischen Gesetzen verläuft, ein Raumnetz entsteht. Die Tatsache, dass gerade 1 Mol Dimethylether pro 4 Mol Silicium abgespalten wird, macht jedoch stutzig. Betrachtet man nämlich die Konformation des Polymethoxysilins, so erkennt man, dass eine Hälfte der Methoxygruppen über und die andere Hälfte unter der Siliciumebene liegt. Dies könnte zu der kühnen Hypothese Veranlassung geben, dass jeweils nur zwei Siliciumschichten durch Sauerstoffbrücken verbunden waren. Das Polymethoxysilin II bestünde demnach aus isolierten, Methoxyreste tragenden Siliciumdoppelschichten, wie es Abb. 15 veranschaulicht (siehe Seite 50). Der hierfür zu fördernde Winkel $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ von 180° darf nicht stören; er ist für Siliciumverbindungen charakteristisch und wurde z. B. im SiO_2 sowie im Disiloxan⁵⁶⁾ nachgewiesen.

Leider ist das Polymethoxysilin II, welches in durchscheinenden, dünnen, unregelmässigen, goldbraunen Blättchen anfällt, röntgenamorph, so dass auf diese Weise kein Einblick in die Struktur gewonnen werden kann. Doch konnten andere physikalische und chemische Eigenschaften mit den Vorstellungen in Einklang gebracht werden, wobei sich im einzelnen ergab:

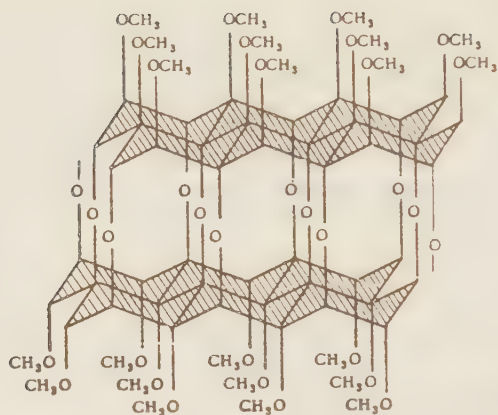


Abb. 15
Polymethoxysilin II

K_α-Röntgenemissionsspektrum

Die Vermessung, die in dankenswerter Weise von Prof. A. FAESSLER und Dr. H. KRÄMER ⁵⁷⁾ ausgeführt wurde, ergab folgende Ergebnisse

Tabelle 18

Substanz	Si	Si ₆ O _{1.5} (OR) ₃	Si ₂ O ₃	SiO ₂
K _{α1} : [XE]	7111.16	7109.32	7108.89	7108.69
Δλ[XE]		1.84	0.43	0.20
Δλ/0.20		~ 9	~ 2	1

Die Differenz Δλ der Wellenlängen der K_{α1}-Röntgenemissionslinie des Polyäthoxysilins II und Disiliciumtrioxids ist gerade doppelt so gross wie die Differenz der Emissionslinien des Disiliciumtrioxids und Siliciumdioxids. Nach einer privaten Unterredung mit Prof. A. FAESSLER erscheint es ohne weiteres plausibel, dass die Verschiebung der Emissionslinien pro Oxydationsstufe einen konstanten Wert besitzt. Der grosse Sprung der Wellenlängen zwischen Silicium und Polyäthoxysilin II darf nicht verwundern; denn der allgemeine Bindungszustand wird sich, wenn man pro Siliciumatom eine Si-O-Bindung einführt, stark ändern. Bekannterweise ist ja reines Silicium völlig homöopolar aufgebaut, während die Bindungen im Siliciumdioxid einen grossen heteropolaren Anteil aufweisen.

Im Falle des Polyäthoxysilins II tritt ein scharfes K_{α} -Dublett auf, was auf eine einheitliche Substanz deutet, in der jedes Siliciumatom gleichartig gebunden ist. Dies steht in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Konstitution, bei der jedes Siliciumatom mit drei anderen Siliciumatomen und einem Sauerstoffatom gebunden ist.

IR-Spektrum

Die Literatur über IR-Aufnahmen von Siliciumverbindungen ist bis jetzt recht spärlich. Es wurde trotzdem versucht, das IR-Spektrum des Polymethoxysilins zu erklären (Abb. 16):

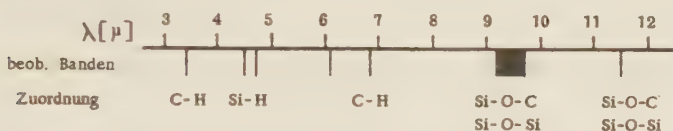


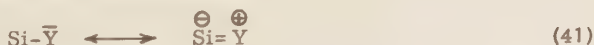
Abb. 16

Wie man sieht, finden sich sowohl die C-H- als auch die Si-O-C- und Si-O-Si-Banden. Die Si-Si-Bande findet sich erst im längerwelligeren Bereich. Interessant ist das Auftreten einer Bande bei 4.5 und 4.7 μ. Hier liegt im allgemeinen die Si-H-Valenzschwingung. Man muss also annehmen, dass sich im Polymethoxysilin II noch Spuren nicht umgesetzter Si-H-Bindungen befinden, die nur noch durch die empfindliche IR-Spektralanalyse erfasst werden können.

Zur Farbigkeit des Polymethoxysilins

Zum Unterschied von der Kohlenstoffchemie wurde für die Siliciumchemie noch keine allgemeine Farbtheorie aufgestellt. Aus wesentlichen Beobachtungen von H. KAUTSKY⁵⁶⁾ an Siloxenderivaten lassen sich jedoch einige Gesichtspunkte ableiten.

a) Ersetzt man in der allgemeinen Gruppierung Si-H den Wasserstoff durch einen Substituenten mit freiem Elektronenpaar, so tritt Farbvertiefung ein. Der bathochrome Effekt ist hierbei umso grösser, je beweglicher das Elektronenpaar ist. Man kann wohl den Effekt wie in der organischen Chemie auf die Möglichkeit zur Ausbildung von π -Systemen zurückführen:



b) Ersetzt man in der allgemeinen Gruppierung Si-H den Wasserstoff durch ein Siliciumatom, so tritt ebenfalls ein bathochromer Effekt auf. So ist z. B. Polysilin $(\text{SiH})_x$ zum Unterschied vom farblosen Silan SiH_4 gelb gefärbt.

- c) Die Einführung von Sauerstoff zwischen zwei direkt miteinander verbundene Siliciumatome zeigt sich in einer Farbaufhellung. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist das zum Unterschied vom gelben Polysilin $(\text{SiH})_x$ farblose Siloxen $[(\text{SiH})_2\text{O}]$.

Zum Vergleich der Farbe wurden in folgender Tabelle 19 ausser der von G. SCHOTT und D. NAUMANN dargestellten Substanz und dem Polymethoxysilin II zwei von H. KAUTSKY hergestellte Siloxenverbindungen mit Methoxy-substituenten aufgeführt ($M = \text{OCH}_3$):

Tabelle 19

Substanz	$\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_4\text{M}_2$	$\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_2\text{M}_4$	$\text{Si}_6\text{O}_{1.5}\text{M}_3$	$\text{Si}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$
Farbe	orange	rot	goldbraun	dunkelbraun

Thermisches Verhalten

Erhitzt man eine Probe des Polymethoxysilins II in einer am Hochvakuum angeschlossenen Reaktionsfalle auf 400°C (Versuch 35), so verfärbt sich das anfangs goldgelbe Reaktionsprodukt unter Gasentwicklung nach Schwarzbraun. Beim Abkühlen hellt sich die Farbe wieder etwas auf; man erhält ein dunkelbraunes Reaktionsprodukt. Die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes eines 15 Minuten lang auf 400°C erhitzten Polymethoxysilins ergab, dass dieser im Vergleich mit dem der eingesetzten Substanz abgenommen hatte.

Das thermische Reaktionsprodukt wurde zwar nicht näher untersucht, doch darf man sicher annehmen, dass Polymethoxysilin bei höherer Temperatur Dimethyläther abspaltet. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, aus dem gefundenen Wasserstoffgehalt von 1.57% die Summenformel des Reaktionsproduktes sowie die Reaktionsgleichung anzugeben:



Interessant wäre es natürlich, wenn es gelänge, auch noch die restlichen Methoxylgruppen als Äther herauszuspalten. Auf diesem Wege könnte man dann das bis jetzt noch unbekannte Disiliciumoxid darstellen:



Verhalten gegen Luft

Polymethoxysilin II wird an der Luft zu einem gelben Produkt oxydiert, welches seinerseits im Laufe von mehreren Wochen in eine weisse Verbindung übergeht. Entsprechend der Konstitution des Polymethoxysilins ist zu erwarten, dass pro Mol Silicium 1,5 Grammatome Sauerstoff aufgenommen werden. Verfolgt man dementsprechend die Sauerstoffaufnahme gewichtsanalytisch (Versuch 36), indem man eine Substanzprobe bei 100°C der Luft aussetzt, so findet man recht genau den geforderten Wert von 1,5 Grammatomen Sauerstoff je Grammatom Silicium. Die dabei gebildete hellgelbe Substanz stellt hiernach ein Polymethoxysiloxin dar:



Dass sich das Polymethoxysiloxin an der Luft langsam zu einem weissen Produkt umsetzt, kann vielleicht auf die Hydrolyse der Si-OCH₃-Gruppierung zurückgeführt werden:



Ganz in Übereinstimmung mit den weiter oben aufgestellten Farbgeln ist Reaktion (44) mit einer Farbaufhellung des eingesetzten Produkts verbunden.

2413,3 Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Calciummonosilicid in Kieselsäuretetraäthylester

Setzt man CaSi mit Chlorwasserstoff in Kieselsäureäthylester 6 Stunden bei 140°C um, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung ein braunes Reaktionsprodukt. Ganz analog wie im vorangehenden Abschnitt wurden Primär- und Sekundärwasserstoff bestimmt (Versuch 34):

Tabelle 20

(Einwaage: 247.1 mg)

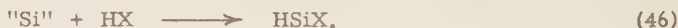
H ₂ (primär)	H ₂ (sekundär)	Umsatz
3.4 mMol	6.26 mMol	89%

Auch unter diesen Bedingungen reagiert also CaSi wieder wesentlich langsamer als CaSi₂. Will man z. B. den gleichen Umsatz bei 100°C durchführen, so muss man, um einen einigermaßen grossen Umsatz zu erzielen, mindestens 24 Stunden Chlorwasserstoff einwirken lassen.

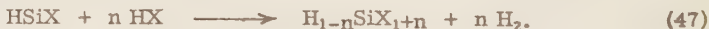
Für die Oxydationsstufe des Siliciums im braunen Reaktionsprodukt berechnet sich nach Gleichung (21):

$$\text{Ox}_{\text{Si}} = \frac{2}{n} \left(\frac{2n P - S}{P + S} \right) = \frac{2}{1} \left(\frac{2 \cdot 1 \cdot 3.41 - 6.26}{3.41 + 6.26} \right) = 0.112.$$

Die Oxydationsstufe ist, wie man sieht, kleiner als im Falle des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von CaSi₂ mit Chlorwasserstoff in Kieselsäureester. Der Bildungsmechanismus kann durch eine Reaktionsweise, die der in Kapitel 2412.2 bei der Umsetzung von alkoholisch wässriger Salzsäure mit CaSi entspricht, erklärt werden: Primär bildet sich wie dort unter Oxydation des Calciums ein kettenförmiges "Silicium" (Reaktion (34)), welches in statu nascendi Lösungsmittelmoleküle HX (X = OC₂H₅, Cl) anlagert:



In diesem Fall erfolgt keine Tautomerisierung unter Einschleiben von Sauerstoff zwischen die Si-Si-Bindungen. Dementsprechend ist das Reaktionsprodukt auch nicht von weisser, sondern von brauner Farbe. An Reaktion (46) schliesst sich nun eine weitere Oxydation mittels HX unter Wasserstoffentwicklung an:



Wie die Aufnahme des K_α-Röntgenemissionspektrums beweist, liegt das Silicium im Reaktionsprodukt in mehreren Oxydationsstufen vor.

241.4 Verhalten gegen Essigsäure

Obwohl keine eigenen Versuche mit Essigsäure angestellt wurden, sollen die Reaktionen der Vollständigkeit halber kurz aufgeführt werden.

Absoluter Eisessig reagiert mit CaSi₂ nicht (G. SCHOTT und D. NAUMANN ⁴⁶)). Mit wässriger Essigsäure tritt in Widerspruch zu O. HÖNIGSCHMID ²¹) nach

A. KOLB ²²⁾ und J. v. BONIN ³²⁾ Reaktion ein unter Bildung eines schwarzen Körpers, der mit verdünnter Salzsäure Luteokon liefert. Damit ist die Umsetzung mit jener in wässriger Ammonchlorid-Lösung vergleichbar. Der prozentuale Umsatz bei der Einwirkung von verdünnter Essigsäure ist jedoch weit geringer als jener bei der Einwirkung der etwa gleich sauren Ammonchlorid-Lösung. So ergab sich z. B. aus den Versuchen von J. v. BONIN:

Tabelle 21

	verdünnte Essigsäure	Ammonchloridlösung
Umsatz	28%	50%

Man sieht also, neben dem p_H -Wert der Lösung ist auch die Art des Säureanions entscheidend für den jeweiligen prozentualen Umsatz, so dass für K_R aus Gleichung (14) folgt:

$$K_R = f(X, p_H, \text{Säureanion}). \quad (48)$$

In das bis jetzt noch unbekannte X geht sicher noch die Reaktionstemperatur und die Art des Lösungsmittels ein.

CaSi reagiert nach R. SCHWARZ und F. HEINRICH ⁴⁷⁾ mit absolutem Eisessig unter Bildung von Polysilen. Es gelten jedoch für diese Reaktion die gleichen Bedenken, wie sie schon in Kapitel 2412.4 angemeldet wurden.

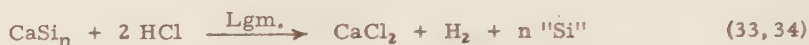
Über die Reaktion von Ca₂Si mit Essigsäure ist bis jetzt nichts in der Literatur veröffentlicht.

241.5 Verhalten gegen Basen

CaSi₂ ist in wässrigen Laugen unlöslich und kann alkalisch nur unter schärfsten Bedingungen aufgeschlossen werden; Man muss es mindestens 1 Stunde lang mit Ätznatron bei 1000°C behandeln (Versuch 19). Auch CaSi ist in wässrigen Laugen unlöslich. Versuche Ca₂Si in Alkalien zu lösen, wurden bis jetzt noch nicht angestellt.

24.2 Reaktionen der Calciumsilicide mit Halogenen und halogenabgebenden Reagentien im Hinblick auf die Darstellung einer neuen Silicium-modifikation

Nach den Untersuchungen des vorangehenden Kapitels 24.1 gewinnt man den Eindruck, dass Reaktionsbedingungen zum Umsatz von CaSi_2 sowie CaSi mit Säuren in einem Lösungsmittel gemäss den Reaktionen (33) (34)



($n = 1, 2$) nicht aufzufinden sind. Die Reaktion verläuft nämlich immer so, dass sich an das gebildete Silicium "Si" sofort Lösungsmittelmoleküle (HOH , ROH) anlagern. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Umsetzung (33, 34) umso schneller, d.h. bereits bei tieferen Temperaturen erfolgt, je grösser die Konzentration an Protonen in einem gewählten Lösungsmittel ist. Verwendet man dagegen ein Lösungsmittel mit protonenfreien, nicht anlagerungsfähigen Molekülen, so ist die minimale Temperatur, bei der die Reaktion von CaSi_n mit Chlorwasserstoff eintritt, wegen der stark verminderten Acidität von HCl in derartigen Flüssigkeiten bereits so hoch, dass die Lösungsmittelmoleküle durch den Chlorwasserstoff unter Solvolyse gespalten werden. Die Solvolyseprodukte sind aber ihrerseits wieder protonenaktive Moleküle, welche sich an das gewünschte Siliciumpräparat anlagern.

Um Reaktion (33, 34) zu verifizieren, muss man also versuchen, ohne Lösungsmittel zu arbeiten, indem man das Calcium in der Verbindung CaSi_n direkt mit einer Verbindung Z-Hal ($\text{Z} = \text{Halogen, Metall, Wasserstoff}$) in $\text{Ca}(\text{Hal})_2$ überführt bei einer Temperatur, bei der das entstehende "aktive" Silicium noch nicht mit Z-Hal zu reagieren vermag. Versuche in dieser Richtung werden im folgenden berichtet.

242.1 Einwirkung von Chlor und Brom

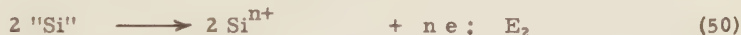
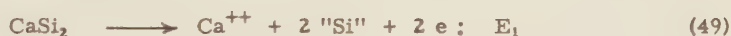
Chlor reagiert nach F. SPERR⁸⁾ ab 65°C mit CaSi_2 unter Bildung von Calciumchlorid und flüchtigen Chlorsilanen (hauptsächlich SiCl_4 und Si_2Cl_6). Die Chlorierung des Calciums ist somit erst bei einer Temperatur möglich, bei der das entstehende Silicium ebenfalls chloriert wird. Ähnliche Verhältnisse beobachteten O. STECHER und G. HOLLER⁵⁹⁾ bei der Einwirkung von Brom auf CaSi_2 . Allerdings liegt hier die minimale Reaktionstemperatur höher.

Nun erschien vor kurzem eine Arbeit von E. BONITZ ⁶¹⁾, nach der es gelungen ist, durch Einwirkung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf feinst pulverisiertes CaSi_2 (Teilchendurchmesser $\sim 1\mu$) bei $20-40^\circ\text{C}$ aktives Silicium als dunkelbraunes, pyrophores Pulver zu erhalten. Eine Diskussion dieser Darstellungsmethode wird im Zusammenhang mit anderen Betrachtungen im nächsten Kapitel folgen.

Angaben über Reaktionen von Brom und Chlor mit CaSi fehlen bis jetzt in der Literatur.

242.2 Einwirkung von Metallchloriden und -bromiden

Das erfolgreiche Gelingen einer Oxydation des Calciumdisilicides unter Freilegen von elementarem aktivem Silicium ist an die Voraussetzung gebunden, dass die Reduktionskraft des Calciums im CaSi_2 -Kristallgitter grösser ist, als die des zu erwartenden aktiven Siliciums:



Es muss demnach die Beziehung $E_1 > E_2$ erfüllt sein. Ist dies der Fall, so kann man, indem man die Reaktionstemperatur so tief wählt, dass das Oxydationsmittel gerade noch nach Gleichung (49) reagiert, aber nicht mehr nach Gleichung (50), aktives Silicium darstellen.

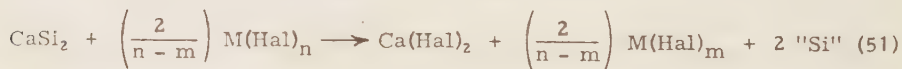
Neben diesen thermodynamischen müssen jedoch auch noch einige kinetische Voraussetzungen erfüllt sein. Das Oxydationsmittel muss, um mit dem Calcium in Reaktion zu treten, in das enge CaSi_2 -Gitter einwandern. Hierzu ist eine gewisse Aktivierungsenergie notwendig, deren Grösse ihrerseits wieder von der Schichttiefe abhängig ist, in die das Oxydationsmittel vordringt. Entsprechend einer "Anlaufreaktion" werden nur heissere Partikeln in tiefere Regionen des Kristalls eindringen können. Heissere Oxydationspartikel greifen jedoch das bereits freigelegte aktive Silicium leichter an, so dass unter Umständen die Reaktionen (49) und (50) gleichzeitig ablaufen. Als Beispiel haben wir die Reaktion von CaSi_2 mit Chlor bei 65°C kennengelernt ⁶⁾.

Welcher Ausweg bietet sich hier? Man hat einmal die Möglichkeit, die Aktivierungsenergie zu verringern, indem man die Teilchengrösse des Ausgangs-

präparates verkleinert. Diesen Weg schlug E. BONITZ ⁶⁰⁾ ein. Er konnte bei CaSi_2 -Partikeln von 1μ Durchmesser die Oxydation mit Chlor bereits bei $20 - 40^\circ\text{C}$ durchführen. Sein dargestelltes Silicium - er spricht es nur als aktives Silicium an - reagierte bereits ab 40°C weiter mit Chlor. Man sieht also, die von F. SPERR ⁸⁾ durchgeführte Reaktion bei 65°C konnte gar nicht erfolgreich sein.

Nun fällt das Silicium nach der eben erwähnten Methode in äusserst feinteiliger Form an und hat damit die Eigenschaft aller feinverteilten Stoffe: es ist sehr reaktiv; die spezifischen Eigenschaften des kompakten Stoffes gehen verloren. So konnte durch feines Vermahlen normalen Diamant-Siliciums auch ein ähnlich aktives Silicium hergestellt werden. Ein anderer Ausweg zur Darstellung von aktiven Silicium, bei dem grobkörniges CaSi_2 zur Reaktion gebracht werden kann, erscheint daher sehr zweckmässig. Er ist dann gegeben, wenn man schwächere Oxydationsmittel auf CaSi_2 einwirken lässt. Nimmt man z. B. an, dass für das Eindringen von Chlor in einen CaSi_2 -Kristall bestimmter Grösse zur Überwindung der Aktivierungsenergie eine ganz bestimmte Reaktionstemperatur nicht unterschritten werden darf und dass die Aktivierungsenergie mit wachsendem Teilchendurchmesser steigt, so ist leicht einzusehen, dass das Oxydationsmittel umso schwächer sein muss, je grobkörniger das eingesetzte CaSi_2 -Material ist. Nun kann man andererseits auch nicht beliebig schwache Oxydationsmittel verwenden, da sonst Reaktion (49) erst bei Temperaturen abläuft, bei denen unter Umständen bereits teilweiser Modifikationswechsel eintritt.

Erste Versuche, CaSi_2 mit Metallhalogeniden gemäss dem Reaktionsschema



umzusetzen, werden von H. KAUTSKY und L. HAASE ^{7 61)} berichtet. Ihre Ergebnisse seien schematisch in Tabelle 22 (s. S. 59) angeordnet.

Näher untersucht wurde nur die Reaktion von CaSi_2 mit Antimontrichlorid in o-Dichlorbenzol bei 140°C (Reaktion (3)).

Wir fragen uns nun, welche Eigenschaften muss ein Oxydationsmittel aufweisen, um einer Reaktion mit CaSi_2 unter Bildung eines aktiven Siliciums maximal günstig zu genügen. Experimentell gesehen ist es für die Reindarstellung des Siliciums von Bedeutung, dass dieses im Reaktionsprodukt von den anwesenden anderen Umsetzungsprodukten befreit werden kann. Man muss also darnach trachten,

Tabelle 22

(RT = Reaktionstemp.)

Metallhalogenid	RT	Reaktion	flüchtige Hal-silane	nichtflüchtige Produkte
ZnCl ₂	-	-	-	-
CdBr ₂	-	-	-	-
HgCl ₂	277°C	+	?	+
SnCl ₂	247°C	+	+	+
PbCl ₂	498°C	+	?	+
AsBr ₃	-	-	-	-
SbCl ₃	140°C	+	-	+
BiCl ₃	224°C	+		+

das Calcium in eine Verbindung überzuführen, die in protoneninaktiven, das aktive Silicium nicht angreifenden Lösungsmitteln löslich ist. Bedenkt man weiterhin, dass es von Vorteil sein wird, wenn das Oxydationsmittel kleine räumliche Dimensionen besitzt, da es in das CaSi₂-Gitter einwandern muss, so erscheint Chlor oder höchstens noch Brom in Form eines Metallhalogenids als Reagenz besonders geeignet. Weiterhin darf das Metallhalogenid nicht bis zu Metall selbst reduziert werden, da ein Metall schwer vom aktiven Silicium zu trennen ist, d. h. das Metallhalogenid muss sich zu einer stabilen, löslichen Verbindung niedrigerer Oxydationsstufe reduzieren lassen. Als geeignet hierfür erschienen besonders Zinn (IV)-Verbindungen.

2422.1 Reaktion von CaSi₂ mit Zinntetrabromid

Die Reaktion



die neben dem aktiven Silicium nur zu den in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslichen Verbindungen CaBr₂ und SnBr₂ führen sollte, konnte nicht verifiziert werden. Sowohl in Toluol, wie in Di-n-butyläther und Pyridin konnte beim Siedepunkt des Lösungsmittels kein Umsatz erzielt werden. Auch CaSi, welches

auf die gleiche Weise zur Reaktion gebracht werden sollte, setzte sich nicht um. Es wäre denkbar, dass das Bromatom wegen seiner Grösse nicht mehr bei der angewandten Reaktionstemperatur in das CaSi -Gitter einwandern kann. Die folgenden Versuche wurden daher mit Zinnchloriden angestellt, obwohl das hierbei zu erwartende CaCl_2 in organischen Lösungsmitteln kaum löslich ist.

2422.2 Reaktion von CaSi_n mit Diphenylzinndichlorid

Nach dem Reaktionsschema



sollte sich theoretisch aus CaSi_2 aktives Silicium bilden. Das entstehende gelbe Diphenylzinn ist z. B. in Toluol löslich und könnte somit gut abgetrennt werden. Ein Versuch (Versuch 37), bei dem CaSi_2 mit Diphenylzinndichlorid in Toluol bei 100°C umgesetzt wurde, führte zu einem positiven und einem negativen Ergebnis: Es hatte sich zwar nach 7 Stunden ein kakaobraunes Reaktionsprodukt gebildet, die vorhergesehene gelbe Farbe des Diphenylzinns trat aber nicht auf. Wie im Versuchsteil wahrscheinlich gemacht werden konnte, reagiert das Diphenylzinn in statu nascendi weiter nach folgenden Reaktionsgleichungen:



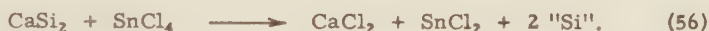
Da sich hierbei unter anderem elementares Zinn bildet, welches kaum von dem Reaktionsprodukt abzutrennen ist, wurde die Umsetzung nicht weiter quantitativ verfolgt. Bei der Reaktion von CaSi mit Diphenylzinndichlorid waren die gleichen Folgereaktionen (54) und (55) zu erwarten. Ein Versuch wurde deshalb nicht durchgeführt.

Ein Ergebnis wurde aber insofern gewonnen, als sich gezeigt hatte, dass sich Zinnchlorid zum Unterschied von Zinnbromid mit CaSi_n umsetzt.

2422.3 Reaktion von CaSi_n mit Zinntetrachlorid

Setzt man CaSi_2 , welches durch Zerreiben in einer Achatreibschale auf eine Korngrösse von ungefähr 0.05 bis 0.5 mm Durchmesser gebracht wurde, mit

Zinntetrachlorid bei steigender Temperatur um, so erkennt man nach längerer Reaktionsdauer bei 90°C eine schwache Braunfärbung des Ausgangsproduktes. Bei 100°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit einigermaßen gross, so dass bei dieser Temperatur der Reaktionsverlauf aufgeklärt wurde. Es zeigte sich im Zuge mehrerer Versuche (Versuche 38-49), dass die Reaktion im gewünschten Sinne verläuft, also nach:



Durch Soxhletieren des Reaktionsproduktes war es mittels Aceton möglich, CaCl_2 und SnCl_2 vollständig zu entfernen, so dass ein Produkt erhalten werden konnte, das neben Verunreinigungen (CaSi_2 und Diamant-Si) nur noch das gesuchte aktive Silicium "Si" in Form eines dunkelbraunen Pulvers enthielt. Eine Zusammenstellung einiger Analysenergebnisse des Reaktionsproduktes nach 2stündigem Umsatz, die übersichtshalber alle auf 1 mMol entstehendes Calciumchlorid bezogen wurden, finden sich in folgender Tabelle 23:

Tabelle 23

Versuch	41	42	48	49
mMol Ca^{++}	$\equiv 1$	$\equiv 1$	$\equiv 1$	$\equiv 1$
mMol Sn^{++}	-	-	1.01	1.05
mMol Cl^-	-	-	3.95	-
mMol H_2 bei alk. Zersetzung (2 "Si")	4.04	3.98	-	-

Den prozentualen Umsatz von CaSi_2 mit Zinntetrachlorid bei 100°C in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer (Versuche 41-47) zeigt in graphischer Darstellung Abb. 17:

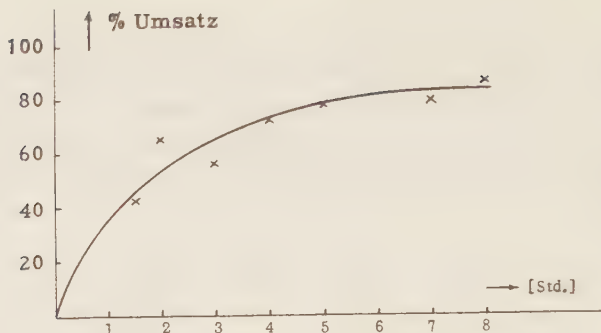


Abb. 17 Prozentualer Umsatz bei der Reaktion $\text{CaSi}_2 + \text{SnCl}_4$ bei 100°C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Folgendes lässt sich hieraus sagen: Die einzelnen gemessenen Punkte streuen stark. Dies kommt daher, dass, wie einleitend festgestellt wurde, die Reaktionsgeschwindigkeit von der Teilchengrösse abhängt, welche aber von Versuch zu Versuch etwas schwankte. Weiterhin zeigt sich, dass ein 100proz. Umsatz mit einem Ausgangsprodukt von einem Korndurchmesser 0.05–0.1 mm nicht erreicht werden kann, da eben immer ein gewisser Prozentsatz grobkörnigeren Materials vorliegt, welches anscheinend nicht mehr reagiert. Dementsprechend konnte auch ein CaSi_2 -Kristall mit einer ungefähren Kantenlänge von 2 mm nicht mehr bei 100°C zur Reaktion gebracht werden.

Eine Chlorierung des entstehenden aktiven Siliciums tritt bei 100°C nur langsam ein. So konnten z. B. bei wachsender Reaktionsdauer folgende mittlere Oxydationsstufen des entstandenen Siliciums ermittelt werden:

Tabelle 24

Versuch	42	45	47
Reaktionsdauer	2 Std.	5 Std.	8 Std.
Oxydationsstufe des Siliciums	0.00	0.12	0.28

Will man höhere Ausbeuten an aktivem Silicium ohne gleichzeitige Chlorierung, so muss man zu niedrigeren Reaktionstemperaturen, d. h. also kleineren Korngrössen des Ausgangsmaterials übergehen und eventuell Zinntetrachlorid durch Toluol verdünnen.

Über den Mechanismus der Reaktion von Zinntetrachlorid mit CaSi_2 kann vorerst nur eines mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgesagt werden: Die Zinntetrachlorid-Moleküle wandern selbst nicht in das Gitter ein. Der Prozess der Chlorierung muss demnach so verlaufen, dass die einzelnen Zinntetrachlorid-Moleküle an den CaSi_2 -Kristallflächen angreifen. Nach einem Vorschlag von H. KAUTSKY (siehe E. BONITZ ⁶⁰) werden hierbei die Kristalle, wenn Chlor als Chlorierungsmittel verwendet wird, in Übereinstimmung mit seinen früheren Versuchen senkrecht zur Basisfläche abgebaut, d.h. die chlorierenden Agentien greifen auf der Basisfläche an. Nun hat aber eine eigene Beobachtung des Abbaus eines CaSi_2 -Kristalls mit Chlorwasserstoff (Kapitel 242.3) gelehrt, dass dieser parallel zur Basisfläche angegriffen wird. H. KAUTSKY und E. BONITZ konnten, da sie nur staubfeines Ausgangsprodukt verwendeten, den Vorgang nicht optisch verfolgen.

Der weitere Reaktionsprozess liesse sich insbesondere durch zwei Hypothesen deuten:

- a) Das an den Seitenflächen des CaSi_2 -Kristalls absorbierte Zinntetrachlorid spaltet innerhalb eines Gleichgewichtes Chlor ab



welches in die Calciumschichten des Kristalls einwandert und das Calcium in Calciumchlorid überführt.

- b) Das adsorbierte Zinntetrachlorid entzieht dem CaSi_2 -Kristall, der ja in gewissem Sinne mit Graphit vergleichbar ist und parallel zu den Basisflächen metallischen Charakter besitzen muss, Elektronen, wobei Chloridionen entstehen:



Die Ionen wandern nachträglich in das Gitter ein.

Auch CaSi setzt sich bei 100°C mit Zinntetrachlorid zu einem braunen Produkt um. Die Reaktion wurde nicht näher untersucht, doch ist anzunehmen, dass auch hierbei Silicium in einer "aktiven" Form zu gewinnen ist.

242.3 Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf CaSi_n

2423.1 Reaktion von Bromwasserstoff mit CaSi_n

Reaktionen von Bromwasserstoff mit den Siliciden CaSi_2 und CaSi wurden von mir nicht durchgeführt. In der Literatur sind jedoch einige Versuche von

G. SCHOTT und D. NAUMANN ⁶²⁾ beschrieben. Die Verfasser setzten Bromwasserstoff in Aluminiumbromid als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen oberhalb 115°C mit CaSi_2 um und erhielten dunkelbraune Reaktionsprodukte, die bei Reaktionstemperaturen von 210°C annähernd der Formel $\text{Si}_4\text{Br}_{1.5}$ genügten, bei Temperaturen um 120°C der Formel $\text{Si}_6\text{H}_{2.6}\text{Br}_{0.6}$. Die Herstellung von aktivem Silicium war auf diese Weise nicht möglich.

2423.2 Reaktion von Chlorwasserstoff mit CaSi_n

Wie der Abschnitt 2422.3 lehrt, ist es zwar möglich, bei der Reaktion von Zinntetrachlorid mit CaSi_2 aktives Silicium zu isolieren, doch lässt sich die Reaktion im gewünschten Sinne nicht zu 100% ausführen, wenn man von einem Produkt mit dem Teilchendurchmesser 0.05-0.5 mm ausgeht. Nach den Überlegungen des Abschnittes 242.2 musste man also zu einem schwächeren Chlorierungsmittel greifen, um dann bei höheren Reaktionstemperaturen arbeiten zu können.

Als geeignet bot sich hierzu der gasförmige Chlorwasserstoff an, der insbesondere noch den Vorteil besass, dass als Reduktionsprodukt Wasserstoff zu erwarten war, der natürlich besonders einfach vom Reaktionsprodukt zu trennen ist.

Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf CaSi_2 berichten erstmals E. WIBERG und F. SPERR ⁸⁾. Nach ihren Angaben erhält man bei Reaktionstemperaturen von 230°C hauptsächlich Silicochloroform und Siliciumtetrachlorid, bei Temperaturen von 205-215°C dagegen ein braunes Festprodukt, welches Wasserstoff und Chlor in wechselnden Mengen enthielt. J. v. BONIN ³²⁾ wiederholte die Reaktion mit Chlorwasserstoff bei 205°C und beschrieb die Bildung von aktivem Silicium im Gegensatz zu F. SPERR, untermauert aber seine Ergebnisse nicht durch überzeugende Analysen. Eigene Versuche (Versuche 53, 54) bestätigten die Angaben von F. SPERR. Wie man also sieht, wird eine Reaktion von CaSi_2 mit Chlorwasserstoff nur dann erfolgreich zu aktivem Silicium führen, wenn es möglich sein wird, unterhalb 200°C zu arbeiten.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf CaSi ist bis jetzt noch nicht untersucht worden.

Einige Vorversuche ergaben nun, dass CaSi_2 und auch CaSi unterhalb von 200°C mit Chlorwasserstoff zu reagieren vermag: nach einigen Stunden war in beiden Fällen ein schwarzbraunes bzw. dunkelbraunes Produkt entstanden. Um die Verhältnisse quantitativ zu überprüfen, wurden in mehreren Versuchen (Versuche 50-56 und 60-64) Proben von CaSi_2 und CaSi in einer Korngrösse von 0.05-0.5 mm jeweils

eine Stunde lang mit Chlorwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse zeigt Abb. 18:

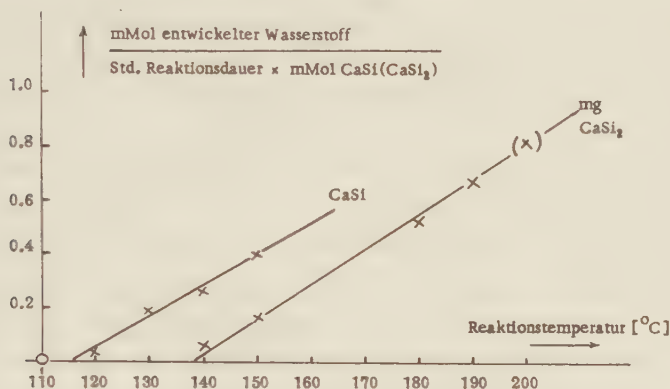


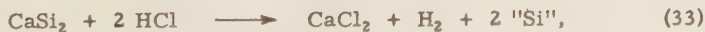
Abb. 18 Entwickelte mMol H₂ pro Stunde Umsatz und mMol CaSi_n bei der Reaktion von HCl mit CaSi_n in Abhängigkeit von der Temperatur

CaSi reagiert also erst oberhalb von 115°C, CaSi₂ erst oberhalb von 135°C unter Wasserstoffentwicklung mit Chlorwasserstoff. Man erkennt weiterhin aus den Kurven, dass die Reaktion im Falle von CaSi₂ im ganzen Bereich langsamer verläuft, als jene im Falle von CaSi.

24232.1 Der Umsatz von CaSi₂ mit Chlorwasserstoff

Um zu genaueren Aussagen zu gelangen, wurde nun die während der Reaktion von CaSi₂ mit Chlorwasserstoff bei verschiedenen Reaktionstemperaturen gebildete Wasserstoffmenge zeitlich verfolgt (Versuche 52-56). Eine graphische Darstellung der Ergebnisse zeigt Abb. 19 (s.S. 66).

Unter der Voraussetzung, dass sich CaSi₂ unter Bildung von aktivem Silicium zersetzt, also nach der Reaktionsgleichung



ist theoretisch pro mMol eingesetztes CaSi₂ 1 mMol Wasserstoff zu erwarten.

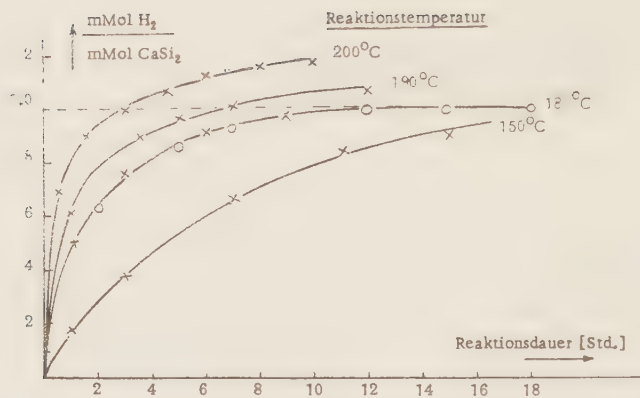


Abb. 19 Umsatz von CaSi_2 (Korngrösse 0,05-0,5 mm) mit HCl bei verschiedenen Temperaturen

Wie man aus Abb. 19 ersieht, folgt die Reaktion, welche bei einer Reaktionstemperatur von 180°C durchgeführt wurde, genau dieser Voraussetzung. Die Genauigkeit der Messung zeigt sich hierbei sehr schön darin, dass sowohl die Kreise als auch die Kreuze, welche Messpunkte verschiedener Versuche darstellen (Versuche 55, 56), der gleichen Kurve genügen. Nach 12 Stunden ist der Umsatz beendet, wobei das Reaktionsprodukt, wie nach Reaktionsgleichung (33) gefordert wird, um 71 mg an Gewicht (= 1 mMol Cl_2) zugenommen hatte. Eine Analyse des Reaktionsproduktes bestätigte das Vorliegen von reinem aktivem Silicium neben Calciumchlorid.

Damit folgt: CaSi_2 setzt sich, wenn seine Korngrösse im Bereiche von 0,05 bis 0,5 mm liegt, bei einer Reaktionstemperatur von 180°C unter Luftausschluss innerhalb von 12 Stunden unter Wasserstoffentwicklung gemäss der Reaktionsgleichung (33) 100proz. in Calciumchlorid und aktives Silicium um. Interessant ist hierbei, dass sich der Wasserstoff recht genau proportional der dritten Wurzel aus der Reaktionszeit entwickelt:

$$\frac{\text{mMol H}_2}{\text{mMol CaSi}_2} = k \cdot \sqrt[3]{\text{Reaktionszeit}} \quad (59)$$

Nach dem Gesetz für Anlaufreaktionen von TAMMANN sollte der Wasserstoff proportional der Quadratwurzel aus der Reaktionszeit entstehen. Es liegt demnach keine einfache Umsetzung in Art einer Anlaufreaktion vor.

Auch bei einer Reaktionstemperatur von 150°C findet noch eine Reaktion statt, doch erreicht man einen 100proz. Umsatz erst nach relativ langen Reaktionszeiten (Versuch 52). Merkwürdigerweise entsteht der Wasserstoff in diesem Falle nicht mehr proportional der dritten Wurzel aus der Reaktionszeit, sondern proportional einer Wurzel aus der Reaktionszeit, die zwischen der dritten und der zweiten liegt. Es hat also den Anschein, dass die Umsetzung im Gebiete niedrigerer Reaktionstemperaturen den Gesetzen einer Anlaufreaktion folgt.

Setzt man bei Reaktionstemperaturen um, die oberhalb 180°C liegen, so ergibt sich ein ganz neues Bild (Versuche 53, 54). Die Wasserstoffentwicklung schiesst über die geforderte Menge von 1 mMol je mMol CaSi_2 hinaus und kommt erst später zum Stillstand. Hier schliesst sich demnach der Freilegung des aktiven Siliciums gemäss Reaktion (33) noch eine nachträgliche Chlorierung dieses Siliciums an (60). Da jedoch die Wasserstoffentwicklung auch bei diesen Versuchen zum Stillstand kommt, muss angenommen werden, dass die Chlorierungsreaktion eng mit der primären Reaktion (33) verbunden ist, dass etwa die Freilegung des Siliciums mit einer so starken Wärmeentwicklung verbunden ist, dass eine lokale "Überhitzung" bestimmter Siliciumatome eintritt, die dann mit HCl reagieren können. Dem entspricht auch ganz die Tatsache, dass die mittlere Oxydationsstufe des Siliciums im Reaktionsprodukt im Falle des Versuches bei 190°C kleiner ist ($\text{Ox}_{\text{Si}} = 0.104$) als im Falle des Versuches, der bei 200°C durchgeführt wurde ($\text{Ox}_{\text{Si}} = 0.204$).

Einen weiteren Beweis für obige Hypothese erhält man auch sehr schön, wenn man das CaSi_2 -Präparat in kleinerer Korngrösse zur Reaktion bringt ($< 0.1 \text{ mm}$). In diesem Falle läuft nämlich die Reaktion schneller ab und entwickelt dementsprechend mehr Wärme pro Zeiteinheit, so dass bereits bei 180°C eine Chlorierung des aktiven Siliciums erfolgt (Versuch 58). Den quantitativen Verlauf der Wasserstoffentwicklung zeigt Abb. 20 (s.S. 68).

Will man CaSi_2 auch in einer Korngrösse $< 0.1 \text{ mm}$ mit HCl zu reinem aktiven Silicium umsetzen, so wählt man eine niedrigere Reaktionstemperatur. Z.B. konnte ein glatter Umsatz bei 160°C erzielt werden (Versuch 57), wie Abb. 21 Kurve I veranschaulicht.

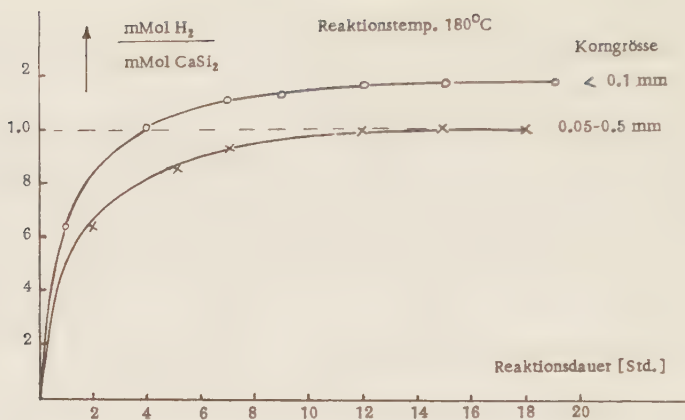


Abb. 20 Umsatz von CaSi_2 verschiedener Korngröße mit HCl bei 180°

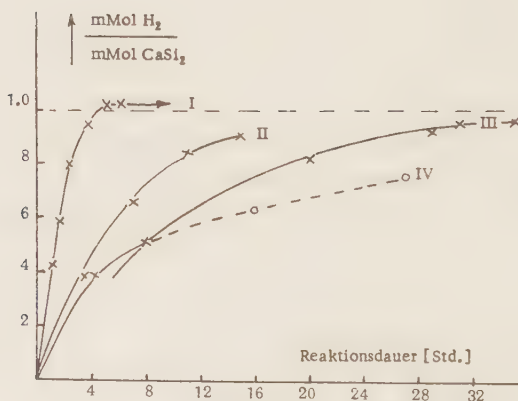


Abb. 21 Umsatz von CaSi_2 verschiedener Korngröße KG mit HCl bei verschiedenen Temperaturen RT

- I: RT = 160°, KG = $< 0,1 \text{ mm}$
 II: RT = 150°, KG = $0,05 - 0,5 \text{ mm}$
 III: RT = 180°, KG = $0,1 - 1 \text{ mm}$
 IV: RT = 180°, KG = $0,1 - 1 \text{ mm}$ (gestrichelte Linie wurde nach Gleichung (59) aus dem 1. Kurvenstück berechnet)

Wie man sieht, ist bei einer Korngrösse von < 0.1 mm und einer Reaktionstemperatur von 160° das CaSi_2 bereits nach 6 Stunden vollständig umgesetzt, also in der Hälfte der Zeit, die die Reaktion bei 180°C und einer Korngrösse des CaSi_2 -Präparates von 0.05-0.5 mm beansprucht.

Nach diesen Überlegungen und Versuchen sollte man erwarten, dass man die Umsetzung auch bei einer Reaktionstemperatur von 200°C und höher durchführen könnte, falls man das CaSi_2 nur in einer angemessenen Korngrösse einsetzt. Dieser Schluss stösst aber auf folgende Schwierigkeiten: Bei Temperaturen über 200°C wird, wie wir später sehen werden (Kapitel 33.4), bereits das aktive Silicium durch Chlorwasserstoff angegriffen. Geringe Temperaturschwankungen im Reaktionsgefäss, die immer auftreten, führen demnach bei einer Reaktionstemperatur von 200°C zur Chlorierung des aktiven Siliciumpräparates. Man setzt also auch CaSi_2 bei gröberer Korngrösse zweckmässig bei 180°C oder höchstens bei 190°C um und nimmt entsprechend längere Reaktionszeiten in Kauf (Versuch 59, siehe Abb. 21 Kurven III und IV).

24232.2 Der Umsatz von CaSi mit Chlorwasserstoff

Über den Gang der Wasserstoffentwicklung beim Umsatz von CaSi mit Chlorwasserstoff bei einer Reaktionstemperatur von 150°C unterrichtet folgende Abb. 22 (Versuch 64):

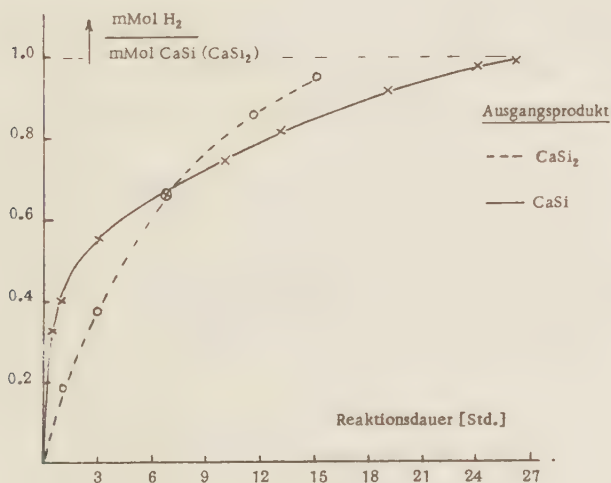
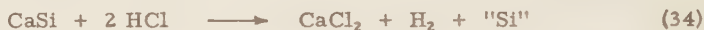


Abb. 22

Umsatz von CaSi_n
(Korngrösse 0.05 -
0.5 mm) mit HCl
bei 150°C

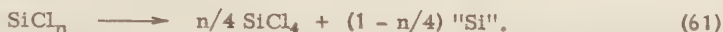
Zum Vergleich ist in das Diagramm auch die Umsatzkurve der Reaktion von CaSi_2 mit Chlorwasserstoff bei ebenfalls 150°C eingezeichnet (Versuch 52). Wie man erkennt, verläuft die Reaktion von Chlorwasserstoff mit CaSi anfangs schneller als mit CaSi_2 , später jedoch langsamer. Auch scheint die Reaktion, nachdem 1 mMol Wasserstoff entwickelt wurde, noch nicht abgeschlossen, wie sich aus den Analysenergebnissen von Versuch 52 ergibt. Eine Erklärung dieser Tatbestände bringt die quantitative Analyse des Reaktionsproduktes. Zersetzt man nämlich das Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung und addiert diese Wasserstoffmenge zu der anfangs mit Chlorwasserstoff entwickelten, so erhält man eine Gesamtwasserstoffmenge von 2,58 mMol. Da nun pro mMol CaSi theoretisch 3 mMol Gesamtwasserstoff entstehen müssten, haben sich dementsprechend nur 0,860 mMol also 86,0% umgesetzt. Das bedeutet, dass mit der Freilegung des aktiven Siliciums gemäss Reaktion (34) eine Chlorierung dieses Siliciums erfolgt:



Nun konnte gezeigt werden (Versuch 65), dass die Gewichtszunahme des Reaktionsproduktes, die ja im Idealfall, wenn nur aktives Silicium entsteht, pro mMol entwickelten Wasserstoffs 1 mMol Chlor betragen muss (siehe Reaktion (34)), im Vergleich zum gemessenen Wasserstoff zu Beginn der Reaktion zu niedrig ist, später jedoch sich annähernd wie 1 : 1, also normal verhält. Die Chlorierung des Siliciums erfolgt demnach zu Beginn der Reaktion, also in einem Stadium grosser Reaktionsgeschwindigkeit und grosser Reaktionswärmeentwicklung. Da jedoch die molare Gewichtszunahme an Chlor im Vergleich zur molaren Wasserstoffentwicklung kleiner als 1 ist, führt die Chlorierung auch zu flüchtigem Siliciumtetrachlorid. Dies wird bestätigt durch eine Chloridanalyse des obigen Reaktionsproduktes von Versuch 64. Es wurden 1,73 mMol Cl^- gefunden, was genau dem beobachteten Umsatz von 0,860 mMol CaSi entspricht; denn dieser Umsatz fordert die Anwesenheit von 0,860 mMol Calciumchlorid, also 1,72 mMol Cl^- .

Zusammenfassend ergibt sich also, dass auch bei der Reaktion von Chlorwasserstoff mit CaSi reines aktives Silicium zu erhalten ist. Dabei verläuft der Umsatz, ganz in Analogie zu früheren Ergebnissen, langsamer als im

Falle der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf CaSi_2 . Der steile Anstieg der ausgezogenen Kurve in Abb. 22 ist nur die Folge einer Sekundärreaktion (60), der sich ihrerseits sofort eine Disproportionierung unter Bildung von Tetra-chlorsilan anschliesst:



Disproportionierungen dieser Art sind in der Literatur schon öfters beschrieben ⁶³). In unserem speziellen Fall des Versuchs 64 entstanden 4.75 mMol Sekundärwasserstoff, d.h. im Reaktionsprodukt befanden sich 4.75 : 2 = 2.37 mMol aktives Silicium. 2.58 - 2.37 = 0.21 mMol Silicium hatten sich als Siliciumtetrachlorid verflüchtigt.

Will man die störenden Reaktionen (60) und (61) unterdrücken, so wählt man zweckmässig eine niedrigere Reaktionstemperatur (z. B. 130°C, Versuch 60) und nimmt sehr lange Reaktionszeiten dafür in Kauf.

24.3 Zusammenfassung der Reaktionen der Calciumsilicide

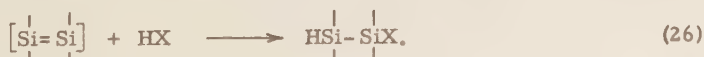
Die Reaktionen des Calciumdisilicides CaSi_2 unterscheiden sich weitgehend von jenen des isologen Calciumcarbides CaC_2 . Während Calciumcarbid sich wie eine salzartige Verbindung (mit Calciumkationen und Acetylenanionen) verhält und dementsprechend mit Säuren unter Hydrolyse zerfällt



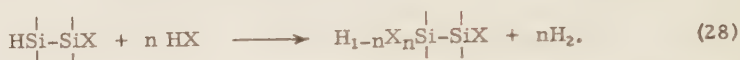
ist CaSi_2 legierungsartig aufgebaut und reagiert deshalb mit Säuren unter Oxydation:



In beiden Fällen entstehen ungesättigte Verbindungen (H_2C_2 bzw. "Si"), die äusserst leicht unter Addition mit anlagerungsfähigen Molekülen reagieren. So reagiert das Silicium in statu nascendi selbst bei Zimmertemperatur sofort mit Wasser oder Alkohol (X = OH, OR):



Das entstehende Produkt HSi_2X setzt sich in vielen Fällen nochmals mit HX bzw. dem ebenfalls anwesenden HCl (Reaktion (33)!) unter Wasserstoffentwicklung um:



Den Reaktionsbedingungen entsprechend nimmt n , welches maximal 1 werden kann^{*)}, ganz bestimmte Werte an, wie folgende Übersichtstabelle 25 lehrt:

Tabelle 25

Reaktionsmedium	Reaktionstemperatur	n
HCl, HOH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, kein $h\nu$	0°C	0 ⁴²⁾
HCl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15°C	0 ⁴⁶⁾
Konz. HCl	ZT	0,184
HCl, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	100°C	1
HCl, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	100°C	1
HCl, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	100°C	0,785

Die Anlagerung von Chlorwasserstoff als Komponente HX erfolgt zum Unterschied von Wasser und Alkohol, wenn überhaupt, erst bei Temperaturen oberhalb 200°C. In diesem Fall ist daher das aktive Silicium unterhalb 200°C als Zwischenstufe im Rahmen der Reaktion (33) abzufangen. Gleiches gilt, wenn man CaSi_2 mit chlorabgebenden Metallchloriden, wie z. B. Zinntetrachlorid, umsetzt.

Eine Übersicht der Reaktionen, ausgehend von CaSi_2 , findet sich in der schematischen Zusammenstellung der Abb. 23.

^{*)} Bei $\text{X} = \text{OH}$ ist wegen der Umlagerungsmöglichkeit $\text{HSi}-\text{SiOH} \rightarrow \text{HSi}-\text{O}-\text{SiH}$ (27) der Eintritt von zwei Substituenten X möglich ($n = 2$).

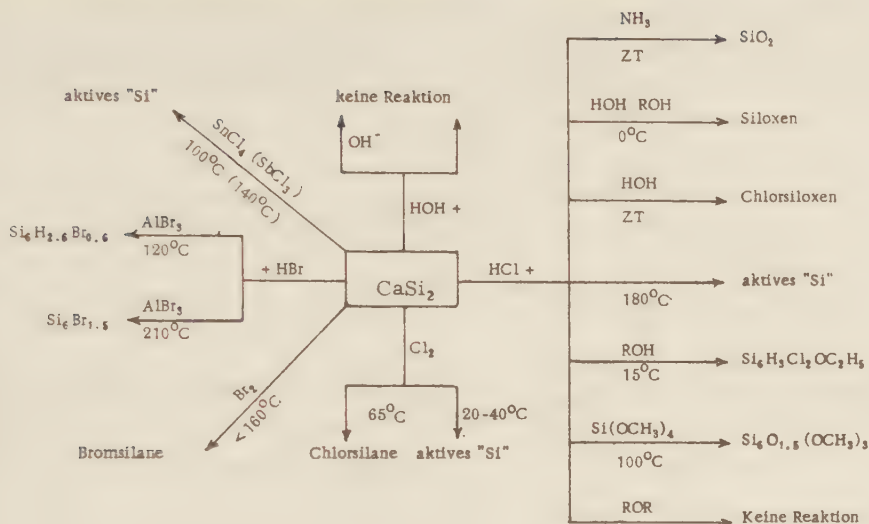


Abb. 23

Für den Reaktionsverlauf der einzelnen Umsetzungen sind neben thermodynamischen hauptsächlich zwei kinetische Faktoren von Bedeutung:

- Zur Oxydation des Calciums im CaSi_2 muss die Oxydationskomponente in das Gitter eindringen und im Laufe der Reaktion immer grössere Schichten bereits oxydierten Calciums durchwandern. Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsmöglichkeit hängen hier also stark von der Korngrösse des eingesetzten CaSi_2 -Materials sowie von der räumlichen Grösse des oxydierenden Agens ab.
- Arbeitet man in einem Reaktionsmedium, welches das während der Reaktion gebildete Calciumsalz zu lösen vermag, so ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngrösse des CaSi_2 und Raumgrösse des oxydierenden Agens stark gemindert, dafür macht sich hier jedoch eine Abhängigkeit des prozentualen Umsatzes vom Prozentsatz des freien Siliciums im Ausgangsprodukt bemerkbar, da anscheinend dieses freie Silicium gewisse CaSi_2 -Molekelverbände umhüllt und dadurch den Zugang zu diesen Molekülen zum Teil verhindert.

Chemische Umsetzungen von Calciummonosilicid CaSi sind mannigfaltig bekannt, doch ist in den meisten Fällen der Reaktionsverlauf unbekannt oder zumindest nicht mit Sicherheit klargestellt. Eine Übersicht über die Reaktionen des CaSi zeigt das Schema von Abb. 24:

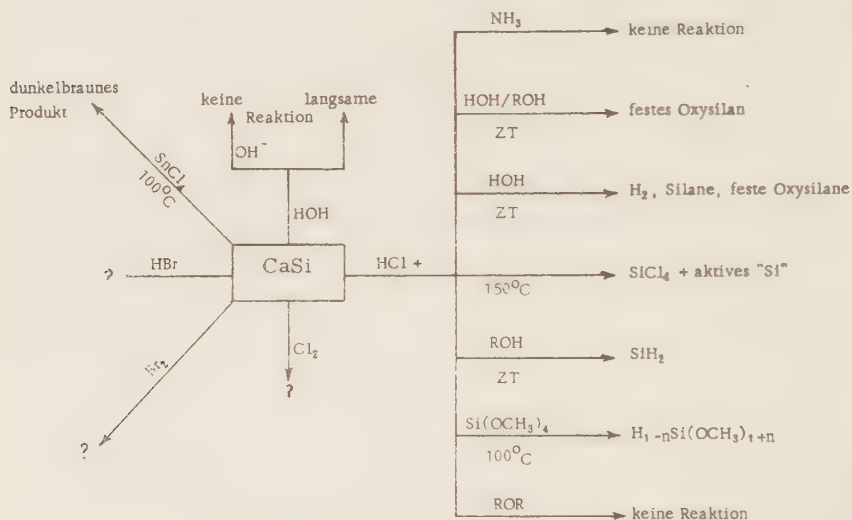
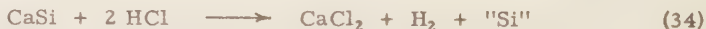


Abb. 24

Reaktionen von Säuren mit CaSi scheinen wie bei CaSi_2 primär unter Oxydation des Calciums zu erfolgen, wobei wieder in den meisten Fällen das Silicium unter Anlagerung von Molekülen HX weiterreagiert:



Das Produkt HSiX setzt sich nun wie im Falle der Verbindung HSi_2X (Reaktion (26)) mit HX bzw. HCl zum Teil unter Wasserstoffentwicklung um:



n kann nach Gleichung (47) maximal den Wert 1 annehmen; dies entspricht einer Oxydationsstufe des Siliciums von +2. Folgende Reaktionen wurden auf die Grösse von n untersucht (Tabelle 26):

Tabelle 26

Reaktionsmedium	Reaktionstemperatur	n
HCl, HOH, ROH	ZT	0,780
HCl, Si (OC ₂ H ₅) ₄	140°C	0,056

Eine Ausnahme bildet die Reaktion von CaSi mit alkoholischer Salzsäure, die unter glatter Hydrolyse zu Polysilen (SiH₂)_x verlaufen soll. Doch erscheint der Verlauf der Umsetzung noch nicht ganz gesichert.

Es hat sich gezeigt, dass die Reaktionen im Falle von CaSi langsamer ablaufen als jene unter gleichen Bedingungen mit CaSi₂ durchgeführten. Das Energieprofil der Oxydation des CaSi muss demnach eine höhere Aktivierungsschwelle aufweisen als jenes der Oxydation von CaSi₂. Eine Erklärung kann darin gesucht werden, dass der Aufenthaltsort der Bindungselektronen zwischen Calcium und Silicium in den beiden Verbindungen ein verschiedener ist.

Die Verbindung Dicalciumsilicid Ca₂Si ist sehr reaktionsfreudig. Da sie salzartig aufgebaut ist, wird angenommen, dass Ca₂Si nicht oxydativ, sondern unter Hydrolyse angegriffen wird. Eine quantitative Untersuchung der Reaktionen fehlt bis jetzt.

3. Zur Kenntnis einer neuen Modifikation des Siliciums

3.1 Darstellungsmöglichkeiten des aktiven Siliciums

Die Darstellung von aktivem Silicium, das, wie in Kapitel 3.2 gezeigt werden wird, eine im Vergleich zu Diamant-Silicium neue Silicium-Modifikation darstellt, erfolgt ganz allgemein dadurch, dass man in den Verbindungen CaSi₂ bzw. CaSi das Element Calcium so oxydiert, dass das Silicium nullwertig zurückbleibt. Als Oxydationsmittel hat sich insbesondere Chlor, als Element oder in chlorabspaltenden Verbindungen, als zweckmässig erwiesen. Im einzelnen konnten hierbei folgende Regeln für die Darstellung von aktivem Silicium aus CaSi₂ aufgestellt werden; sie sind sicher auch auf die Darstellung von Silicium aus CaSi übertragbar.

31.1 Die Reaktionstemperatur

Ein Chlorierungsmittel greift im allgemeinen CaSi_2 unter Bildung von Calciumchlorid, flüchtigen und nichtflüchtigen Chlorsilanen an. Es steht nur ein kleines Temperaturintervall, welches für jedes Chlorierungsmittel spezifisch ist, zur Verfügung, innerhalb dessen eine Chlorierung des Calciums alleine erfolgt (Tabelle 27):

Tabelle 27

Reaktionstemperatur für	Chlorierungsmittel			
	$\text{HCl}^+)$	$\text{SbCl}_3^7)$	$\text{SnCl}_4^+)$	$\text{Cl}_2^8)$
$\text{CaSi}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{"Si"}$	140-180°C	140-180°C	100°C	-
$\text{CaSi}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{SiCl}_n$	>200°C	180°C	>100°C	>65°C

Die Korngrößen des eingesetzten CaSi_2 liegen zwischen 0.05 - 1 mm.

^{†)} siehe Kapitel 2422.3 und 2423.2.

Wie man sieht, kann für Chlor keine Temperatur gefunden werden, bei der nur Calciumchlorid und aktives Silicium entstehen, wenn man CaSi_2 mit Korngrößen von 1 mm Durchmesser einsetzt.

31.2 Die Reaktionsdauer

Mit zunehmender Reaktionsdauer ist selbst bei Temperaturen, bei denen aktives Silicium zu erwarten ist, eine sehr langsame Chlorierung des in Freiheit gesetzten Siliciums zu befürchten (Tabelle 28):

Tabelle 28

	Chlorierungsmittel		
	HCl	SbCl_3	SnCl_4
Reaktionstemperatur	180°C	180°C	100°C
Reaktionsprodukt nach 2 Std.	Si	Si	Si
8 Std.	Si	$\text{SiCl}_{0.1}$	$\text{SiCl}_{0.3}$
18 Std.	Si	-	-

Die Korngrößen des eingesetzten CaSi_2 liegen zwischen 0.05 - 1 mm.

Nur im Falle der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf CaSi_2 kann die Reaktion, die zu aktivem Silicium führt, von der Reaktion, die chlorierte Produkte liefert, getrennt werden. Dass bei der Verwendung von Zinntetrachlorid als Chlorierungsmittel die Chlorierung des aktiven Siliciums schneller fortschreitet als bei Verwendung von Antimontrichlorid ist leicht damit zu begründen, dass SbCl_3 zum Unterschied von SnCl_4 nicht direkt, sondern gelöst in o-Dichlorbenzol zur Anwendung gebracht wurde. So betrug z. B. die Konzentration des SbCl_3 im angeführten Beispiel nur 0.8 Mol/l, während ja SnCl_4 als Flüssigkeit eine Konzentration von 8 Mol/l besitzt. Setzt man z. B. eine Lösung von SbCl_3 in der Konzentration 3 Mol/l ein, so ist nach 3 Stunden bereits eine Verbindung $\text{SiCl}_{0.7}$ entstanden.

31.3 Die Korngrösse

Die Chlorierung des Calciums im CaSi_2 -Kristallgitter ist notgedrungen mit einer Einwanderung von Chlormolekülen oder Chloridanionen verbunden. Hierzu ist eine gewisse Aktivierungsenergie aufzubringen. CaSi_2 reagiert darum umso schneller, in je kleinerer Korngrösse es zur Anwendung gelangt. Einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht aber eine Zunahme der entwickelten Reaktionswärme pro Zeiteinheit. Tritt hierbei durch Stauung der Reaktionswärme eine lokale Temperatursteigerung ein, so kann die "kritische Reaktionstemperatur" überschritten werden, und es entstehen chlorierte Produkte (Tabelle 29):

Tabelle 29

	Chlorierungsmittel			
	HCl		SbCl_3	
Korngrösse von CaSi_2 [mm]	0.05-0.5	< 0.1	0.1-1	< 0.1
Reaktionstemp.	180°C	180°C	140°C	140°C
Reaktionszeit	18 Std.	19 Std.	20 Std.	24 Std.
Reaktionsprodukt	Si	$\text{SiCl}_{0.35}$	Si	$\text{SiCl}_{0.3}$

Geht man von einem feineren Ausgangsprodukt aus, so muss man die Reaktionstemperatur senken, soll eine Chlorierung des anfallenden ungesättigten Siliciums

vermieden werden. Es gibt demnach für jede Korngrösse eine minimale Temperatur, bei der gerade noch Reaktion unter Bildung von aktiven Silicium erfolgt. Verwendet man also umgekehrt zunehmend gröberes Ausgangsmaterial, so wird man entsprechend höhere Reaktionstemperaturen wählen müssen, um einen Umsatz zu erzielen.

Nun kann es sein, dass die Reaktionstemperatur ab einer gewissen Korngrösse des CaSi_2 so hoch ist, dass bereits Chlorierung des entstandenen Siliciums eintritt. Dies ist anscheinend der Fall bei der Einwirkung von Chlor auf CaSi_2 in einer Korngrösse von ungefähr 1 mm. Um auch mit Chlor einen Umsatz unter Freilegen des Siliciums zu erzielen, muss man zu möglichst kleinen Teilchengrössen übergehen. Und tatsächlich kann man, wenn man von Korngrössen mit 1 μ Durchmesser ausgeht, Chlor mit CaSi_2 bei 20-40°C umsetzen, ohne dass Chlorsilane auftreten ⁶⁰).

31.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend erkennt man, dass sich hauptsächlich der Umsatz von CaSi_2 mit Chlorwasserstoff eignet, um ohne viele Komplikationen und grosse experimentelle Schwierigkeiten das Silicium aus den Siliciden CaSi_2 und CaSi in Freiheit zu setzen. Hierbei ist nur auf eine geeignete Koordination von Reaktionstemperatur und Korngrösse zu achten. Günstige Reaktionsbedingungen sind z.B. die in Tabelle 30 aufgeführten:

Tabelle 30

Reaktion	$\text{CaSi}_2 + \text{HCl}$		$\text{CaSi} + \text{HCl}$
Korngrösse [mm]	< 0,1	0,05-0,5	0,05-0,5
Reaktionstemperatur	160°C	180°C	150°C
Reaktionsdauer für 100proz. Umsatz	≈ 6 Std.	≈ 12 Std.	> 24 Std.

Das aktive Silicium fällt hierbei im Gemisch mit Calciumchlorid an, welches aber kaum für irgendeine denkbare Umsetzung des Siliciums störende Wirkung hat. Will man es entfernen, so eignet sich ein Soxhletverfahren, wobei man Aceton als Lösungsmittel für Calciumchlorid verwendet. In der Regel ist hierbei nach 40maligem Auswaschen von 1 mmol aktivem Silicium mit 10 ml Aceton

die Reaktion auf Chlorid negativ. Es ist jedoch zu beachten, dass anschliessend im aktiven Silicium hartnäckig etwas Aceton, selbst im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur, adsorptiv gebunden zurückbleibt.

3.2 Physikalische Eigenschaften des aktiven Siliciums

Die im Laufe des Kapitels 24.2 beschriebenen Umsetzungen führten auf 3 verschiedenen Wegen zu aktiven Siliciumsorten, deren physikalische Eigenschaften nochmals in folgender Tabelle 31 zusammengefasst werden sollen:

Tabelle 31

"Si" aus	$\text{CaSi}_2 + \text{SnCl}_4$	$\text{CaSi}_2 + \text{HCl}$	$\text{CaSi} + \text{HCl}$
Form	feinteiliges Pulver	Blättchen	feinteiliges Pulver
Farbe	dunkelbraun	schwarzbraun	dunkelbraun

Es taucht nun die Frage nach der Möglichkeit auf, physikalisch nachzuweisen, ob die beschriebenen aktiven Siliciumsorten neue Modifikationen des Siliciums oder nur aktive, oberflächenreiche Strukturen des Diamant-Siliciums darstellen? Eine Möglichkeit zur Beantwortung dieser Frage besteht in der Aufnahme des K_α -Röntgenemissionsspektrums. Da eine von Diamant-Silicium verschiedene Modifikation sicher eine andere Elektronendichteverteilung aufweisen wird, müsste sich das K_α -Dublett im Falle einer neuen Modifikation von dem bekannten K_α -Dublett des Diamant-Siliciums unterscheiden.

Tatsächlich strahlen die aktiven Siliciumsorten ein neuartiges K_α -Dublett aus, überraschenderweise aber alle drei Sorten das gleiche. Das ist insbesondere verwunderlich, da ja das aktive Silicium einmal aus CaSi_2 , das andere Mal aus CaSi , einmal mit SnCl_4 , das andere Mal mit HCl hergestellt wurde. Somit steht fest, dass das bis jetzt als aktives Silicium angesprochene Produkt eine einzige neue Modifikation des Siliciums darstellt. Die unterschiedliche Farbe der Reaktionsprodukte ist demnach nur auf einen verschiedenen Verteilungsgrad zurückzuführen. Über die genauen Wellenlängen der gemessenen K_α -Dubletts unterrichtet folgende Tabelle 31:

Tabelle 31

	Diamant-Silicium	Neue Silicium-Modifikation
$K_{\alpha 1} [X-E.]$	7111.16	7111.75
$K_{\alpha 2} [X-E.]$	7113.77	7114.32

Zur genauen Orientierung seien die gefundenen $K_{\alpha 1}$ -Linien, zusammen mit der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Ca_2Si in einem graphischen Schema zusammengestellt (Abb. 25):

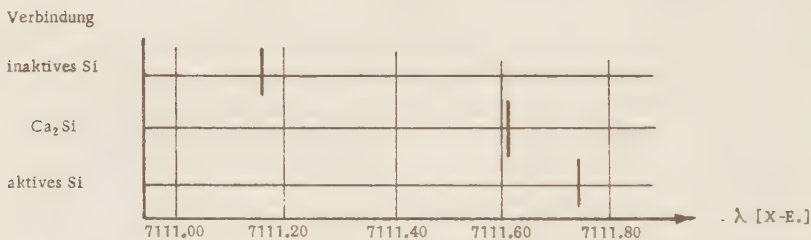


Abb. 25

Wie man sieht, ist das K_{α} -Dublett des aktiven Siliciums im Vergleich zum Dublett des inaktiven Siliciums weit in das längerwellige Gebiet verschoben, sogar weiter als das K_{α} -Dublett des Ca_2Si , welches bis jetzt das langwelligste bei Silicium gefundene Dublett überhaupt war. Das bedeutet aber, dass die Elektrendichte in Nähe der Siliciumkerne der neuen Silicium-Modifikation viel grösser ist als jene der Diamant-Siliciumatome, ja noch grösser ist als die der Siliciumatome in Ca_2Si . Diese Ergebnisse sind ohne Widersprüche nur mit einer Struktur vereinbar, die Siliciumatome mit ungebundenen Elektronen aufweist ("ungesättigtes" Silicium).

3.3 Chemische Eigenschaften des ungesättigten Siliciums

33.1 Reaktionen des ungesättigten Siliciums mit wässrigen Basen

Das ungesättigte Silicium ist gegen wässrige Basen instabil. Sowohl verdünnte Natronlauge (Versuch 55), wässriges Ammoniak, als auch Wasser selbst (Versuch 52) wirken unter Bildung von Kieselsäure und Wasserstoff gemäss Reaktion (63) ein:



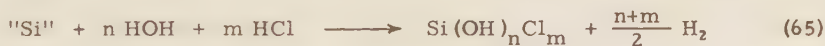
Normales Diamant-Silicium reagiert höchstens in sehr feinteiliger Form noch mit verdünnter Natronlauge. Man muss also annehmen, dass die neue Silicium-Modifikation in weit grösserem Masse durch freie basische Elektronenpaare angegriffen wird als Diamant-Silicium. Die Siliciumatome der ungesättigten Siliciumform haben einen im Vergleich zu den Atomen von normalen Silicium stark lewis-acidifizierten Charakter.

33.2 Reaktionen des ungesättigten Siliciums mit Salzsäure

H. KAUTSKY ⁴²⁾ setzte CaSi_2 mit einem Gemisch von Salzsäure und Äthanol bei 0°C zu Siloxen um. Es war nun interessant zu untersuchen, ob unter den gleichen Bedingungen auch aus der gewonnenen neuen Silicium-Modifikation Siloxen ($\text{Ox.}_{\text{Si}} = 0$) zu erhalten sei, etwa nach der Reaktionsgleichung:



Versuch 66 zeigte jedoch, dass die Reaktion (64) unter diesen Bedingungen nicht abläuft, sondern es findet eine Oxydation unter Wasserstoffentwicklung statt:



Es entsteht ein Produkt von hellbrauner Farbe. Als mittlere Oxydationsstufe des Siliciums wurde der Wert 0,435 gefunden, wobei speziell $n = 0,391$ und $m = 0,044$ waren. Die erhaltene ungesättigte Silicium-Modifikation stellt demnach (da hier in (65) $n, m = 0$) sehr wahrscheinlich keine Zwischenstufe der Siloxenbildung aus CaSi_2 dar. Eher könnte sie eine Zwischenstufe der Reaktion von CaSi mit wässrig-alkoholischer Salzsäure sein (Versuch 21), da in diesem Fall Reaktionsprodukte mit einer Oxydationsstufe > 0 erhalten werden.

Interessant ist weiterhin eine Beobachtung, dass das ungesättigte Silicium relativ beständig gegen konzentrierte Salzsäure ist. So konnten nach stundenlanger Einwirkungsdauer nur Spuren von gebildetem Wasserstoff nachgewiesen werden, auch die Farbe des eingesetzten Siliciums hatte sich nicht geändert. Es sieht demnach so aus, als ob die neue Silicium-Modifikation durch saure Stoffe, also Teilchen mit Elektronenlücke, nicht angegriffen würde.

Eine plausible Erklärung für diese experimentellen Befunde gäbe folgende Hypothese: Das Silicium der neuen Siliciummodifikation liegt in Form von Siliciumketten mit zweibindigen Siliciumatomen vor (s. Kapitel 3.4). Die Elektronenkonfiguration der Siliciumatome bestünde dann in einem mit zwei Elektronen gefüllten, nicht bindenden und nicht basischen s-orbital und zwei bindenden p-orbitals (p_x , p_y). Das freie p_z -orbital müsste sich in einem stark lewis-aciden Charakter bemerkbar machen, der ja auch beobachtet wurde. Gleichzeitig wäre es mit dieser Hypothese verständlich, dass bei der Einwirkung von wässrig-alkoholischer Salzsäure auf CaSi einerseits und auf das ungesättigte Silicium andererseits ähnliche Reaktionsprodukte entstehen; denn auch im CaSi ist das Silicium kettenförmig angeordnet.

33.3 Reaktion des ungesättigten Siliciums mit Luftsauerstoff

Erhitzt man das ungesättigte Silicium an der Luft mit einer Bunsenflamme ($t < 600^\circ\text{C}$), so entzündet es sich. Es entsteht hierbei ein dunkelbraunes Pulver. Das K_α -Röntgenemissionsspektrum dieses Pulvers lehrt, dass es sich hierbei um Siliciumdioxid handelt:

Tabelle 32

	weisses SiO_2	braunes SiO_2
$K_{\alpha 1} [\text{X-E.}]$	7108.69	7108.75
$K_{\alpha 2} [\text{X-E.}]$	7111.36	7111.42

Bei Zimmertemperatur wird das aktive Silicium aus der Reaktion von CaSi_2 mit Chlorwasserstoff von trockener Luft nur äusserst langsam angegriffen. Aber bereits bei Temperaturen um 130°C verläuft die Oxydation rasch unter Bildung eines braunen Produktes. Erhitzt man z. B. ein Siliciumpräparat 17 Stunden lang auf 130°C (Versuch 67), so erhält man ein Suboxid der Summenformel $\text{SiO}_{1.3}$.

Interessanterweise zeigt das aus der Reaktion von CaSi_2 mit Zinntetrachlorid gewonnene ungesättigte Silicium eine weit grössere Reaktivität gegen Luftsauerstoff. Bereits bei Zimmertemperatur wird dieses angegriffen, wobei nach ungefähr 2 Tagen ein hellgelborange-farbenes Produkt entstanden ist (Versuch 68), welches der Summenformel $\text{SiO}_{0.9}$ genügt. Das K_α -Röntgenemissionsspektrum

dieser Verbindung lieferte eine verwaschene Bande im Bereich zwischen den Linien des ungesättigten Siliciums und Siliciumdioxid. Es handelt sich bei dieser Substanz $\text{SiO}_{0,91}$ also um ein Gemisch mehrerer Oxydationsstufen des Siliciums.

Die Beobachtung, dass das aus Chlorwasserstoff und CaSi_2 bei 180°C gewonnene ungesättigte Silicium weniger aktiv ist als das aus CaSi_2 und Zinntetrachlorid bei 100°C (wie auch aus CaSi und HCl bei 150°) hergestellte, wurde qualitativ öfters gemacht. Man gewinnt manchmal den Eindruck, dass das ungesättigte Silicium während der Darstellung bei 180°C eine gewisse irreversible Veränderung erfährt.

33.4 Reaktion des ungesättigten Siliciums mit Chlorwasserstoff

Lässt man Chlorwasserstoff auf ungesättigtes Silicium bei steigender Temperatur einwirken, so beobachtet man oberhalb von 200°C das Eintreten einer Wasserstoffentwicklung. Führt man die Reaktion bei $230^\circ\text{--}270^\circ\text{C}$ durch, so erhält man nach mehreren Stunden ein rotbraunes Siliciumsubchlorid. Über den Gang der hierbei erfolgenden Wasserstoffentwicklung (Versuche 71, 72) unterrichtet folgende graphische Abb. 26:

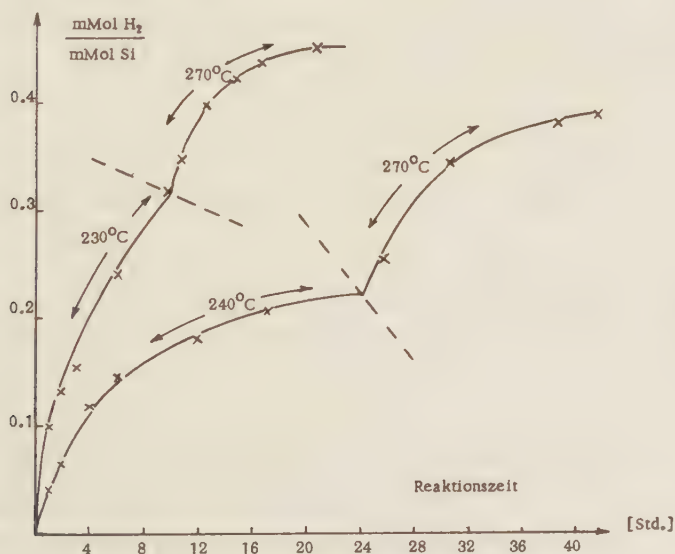
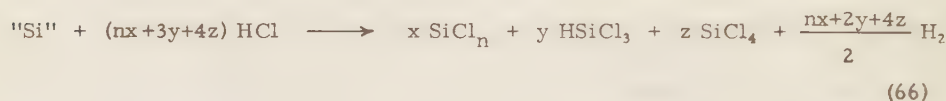


Abb. 26

Umsatz von "Si" mit HCl
bei verschiedenen Temperaturen

Hiernach gewinnt man den Eindruck, dass sich die Wasserstoffentwicklung bei einer bestimmten Temperatur jeweils einem bestimmten Werte asymptotisch nähert. Dieser Wert variiert jedoch von Versuch zu Versuch, ebenso wie die Geschwindigkeit der Reaktion. Doch scheint umso mehr Wasserstoff bei einer Reaktionstemperatur entwickelt zu werden, je schneller die Reaktion verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird entweder durch zufällig anwesende Katalysatoren beeinflusst oder durch die Aktivität des eingesetzten Siliciums, die in diesem Falle bei den einzelnen Ansätzen verschieden gross sein müsste.

Neben dem Siliciumsubchlorid entstehen noch Silicochloroform und Siliciumtetrachlorid:

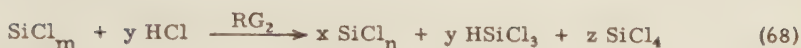
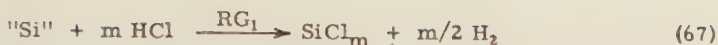


Für die Faktoren x, y, z, n ergab sich (Versuche 69-72, Tabelle 33):

Tabelle 33

Versuch	69	70	71	72
Darst. temp. des "Si" [°C]	180	190	170	180
x	0.84	0.79	0.72	0.78
SiCl _n	SiCl _{0.39}	SiCl _{0.33}	SiCl _{0.29}	SiCl _{0.17}
Darst. zeit für SiCl _n [Std.]	7	18.5	20.5	41.5
y	0.07	0.02	0.26	-
z	0.09	0.19	0.02	-

Nach den Ergebnissen von Tabelle 33 entsteht umso mehr HSiCl₃ und umso weniger SiCl₄ sowie SiCl_n, je niedriger die Darstellungstemperatur des ungesättigten Siliciums aus CaSi₂ mittels Chlorwasserstoff ist. Man erkennt weiterhin, dass mit zunehmender Darstellungszeit des Siliciumsubchlorides SiCl_n der Index n kleiner wird. Diesen Tatsachen würde folgender hypothetischer Reaktionsverlauf gerecht:

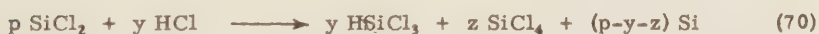


Die Grösse der Geschwindigkeit der Reaktion (67), sowie der Wert von m hängt von spezifischen, bis jetzt unbekannten Faktoren ab. Für m ergibt sich nach Gleichung (68) in Übereinstimmung mit (66): $m = nx + 2y + 4z$, d. h.

Tabelle 34

Versuch	69	70	71
m	0.83	1.06	0.81

Man könnte hiernach zu der Auffassung gelangen, dass primär Polychlorsilin $(\text{SiCl})_x$ entstünde. Bedenkt man aber, dass $(\text{SiCl})_x$ nach R. SCHWARZ und U. GREGOR ^{63,64}) bis 500°C hitzebeständig sein soll, während z. B. $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ ($\approx \text{SiCl}_2$) bereits bei 300°C in SiCl_4 und gelbes SiCl zerfällt, so wäre besonders die Annahme von Polychlorsilen (SiCl_2) als Zwischenstufe plausibel. In diesem Falle würden die Gleichungen (67, 68) übergehen in:



Hiernach würde das durch Disproportionierung aus SiCl_2 (Gleichung (70)) entstandene Silicium mit dem ungesättigten Silicium zu "weniger ungesättigtem" Silicium zusammentreten, welches seinerseits langsam durch Chlorwasserstoff angegriffen wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass ungesättigtes Silicium mit Chlorwasserstoff bei Temperaturen oberhalb 200°C reagiert, wobei man SiCl_2 oder auch SiCl als Zwischenstufe annehmen kann. Die Stöchiometrie der insgesamt ablaufenden Reaktion schwankt von Versuch zu Versuch stark, so dass nähere Aussagen bis jetzt nur hypothetischen Charakter haben können.

33.5 Reaktion des ungesättigten Siliciums mit Chlor

Eine Reaktion von Chlor mit dem ungesättigten Silicium erfolgt bei Temperaturen um 50°C unter Bildung von flüchtigen Chlorsilanen und einem festen rot-braunen Siliciumsubchlorid:



x, y und n wurden in zwei Versuchen bestimmt (Versuch 73, 74. Tabelle 35):

Tabelle 35

RT = Reaktionstemperatur RZ = Reaktionszeit

Versuch	73	74
Reaktions- bedingung	P _{Cl₂} = 500 mm RT = 70°C RZ = 32 Std.	P _{Cl₂} = 20 at RT = 64°C RZ = 41 Std.
X	0.707	0.546
Y	0.293	0.454
SiCl _n	SiCl _{0.715}	SiCl _{1.54}

Wie im Falle der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das ungesättigte Silicium konnten auch bei der Einwirkung von Chlor keine stöchiometrischen Chlorierungsstufen erreicht werden. In Versuch 73 wurde z. B. das Subchlorid SiCl_{0.715} gebildet. Es war hier von Interesse, ob diese Verbindung ein Zwischenglied der Chlorierung mit der Endstufe SiCl_n - n = 1 oder > 1 - war. Durch Verschärfung der Reaktionsbedingungen (Erhöhung des Druckes; bei Erhöhung der Temperatur war zu befürchten, dass nur der Anteil an flüchtigen Chlorsilanen stark ansteigen würde) konnte auch tatsächlich ein höher chloriertes Siliciumsubchlorid SiCl_{1.54} erhalten werden (Versuch 74). Es erscheint hiernach als wahrscheinlich, dass SiCl_{1.0} nicht als erste stabile Zwischenstufe der Chlorierung auftritt.

3.4 Zur Frage der Konstitution der neuen Modifikation des Siliciums

Nach dem K_α-Röntgenemissionsspektrum besitzt sowohl das ungesättigte Silicium welches aus der Reaktion von CaSi₂ mit Chlorwasserstoff bzw. mit

Zinntetrachlorid gewonnen wird, als auch jenes, das man aus der Umsetzung von CaSi mit Chlorwasserstoff erhält, die gleiche Konstitution. Man muss also annehmen, dass während der Darstellung des ungesättigten Siliciums ein Lagenwechsel der Siliciumatome statt hat. Drei Möglichkeiten sind hierfür gegeben:

- a) Das Silicium liegt wie im CaSi_2 -Kristall in Form von Silicium-Netzebenen mit Silicium-Sechsringen vor. Das ungesättigte Silicium aus der Reaktion $\text{CaSi} + \text{HCl}$ würde also durch Zusammenlagerung von Siliciumketten zu Siliciumebenen zustandekommen. Für die Elektronenstruktur sind hierbei 3 theoretische Anordnungen denkbar (Abb. 27, 28, 29):

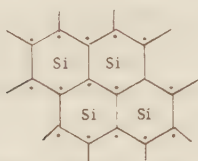


Abb. 27
Struktur 1a

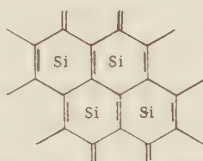


Abb. 28
Struktur 1b

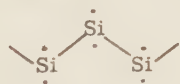


Abb. 29
Struktur 1c

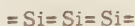
Eine Anordnung mit radikalischen Siliciumatomen (Struktur 1a) müsste sehr reaktionsfähig gegen Sauerstoff sein. Man würde erwarten, dass sich das Silicium an der Luft bei Zimmertemperatur unter Feuererscheinung entzündet. Da dies nicht der Fall ist, kann wohl Struktur 1a ausgeschlossen werden. Struktur 1b stellt das Siliciumanalogon zu Graphit dar ("Silicographit"). Bis jetzt wurden jedoch noch keine Si-Si-Doppelbindungen aufgefunden, so dass ihre Existenzmöglichkeit als sehr unwahrscheinlich gilt. Auch Struktur 1b ist demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit auszuschliessen. Abb. 29 zeigt eine Netzstruktur mit Siliciumatomen, die alternierend eine Elektronenlücke und ein freies Elektronenpaar besitzen. Eine derartige Struktur 1c müsste im $K\alpha$ -Röntgenemissionsspektrum zwei Dubletts ergeben, was nicht der Fall ist. Das Vorliegen von Siliciumnetzebenen ist demnach nicht sehr wahrscheinlich. Eine derartige Struktur müsste auf jeden Fall neuartige, noch unbekannte Bindungen zwischen den einzelnen Siliciumatomen aufweisen.

- b) Das Silicium liegt wie im CaSi -Kristall in Form von Siliciumketten vor. Das ungesättigte Silicium aus der Reaktion $\text{CaSi}_2 + \text{HCl}$ (bzw. $\text{CaSi}_2 + \text{SnCl}_4$) würde also durch Aufspaltung von Siliciumebenen zu Siliciumketten zustande-

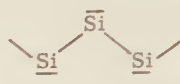
kommen (Abb. 30), wobei wieder 3 verschiedene Konfigurationen denkbar wären (2a, 2b, 2c):



Struktur 2a



Struktur 2b



Struktur 2c

Abb. 30

Während die Strukturen 2a und 2b aus den schon unter Punkt a) geschilderten Gründen unwahrscheinlich sind, wäre Struktur 2c mit den chemischen Reaktionen, die in Kapitel 4.3 geschildert wurden, verträglich, insbesondere wenn man annimmt, dass das freie Elektronenpaar das 3s-Niveau einnimmt. So ist z. B. die grosse Acidität (3p-Lücke) und die nicht sehr starke Basizität des Siliciums (3s-Niveau) verständlich. Leider konnte sowohl mit Chlorwasserstoff als auch mit Chlor nicht die zu fordernde Oxydationsstufe $SiCl_2$ erhalten werden, was jedoch nicht gegen Struktur 2c spricht. Gut verständlich wäre auch, dass sich der "Silicographit" zu Siliciumketten aufspaltet. Da eben Silicium-Doppelbindungen energetisch ungünstig sind, werden sie entweder eine Polymerisation eingehen (Bildung von Diamant-Silicium) oder sich aufspalten (Bildung von aktivem Silicium. Einer Polymerisation, d. h. einer Zusammenlagerung der Siliciumnetzebenen zur Diamant-Struktur stehen aber die Calciumchlorid-Zwischenschichten im Wege.

c) Das Silicium liegt in einer neuartigen, bisher unbekannten Struktur vor.

4. Experimentelle Einzelheiten und Beschreibung der Versuche

4.1 Analysenmethoden

41.1 Quantitative Bestimmung des Siliciums

Zur Bestimmung des Siliciums stehen mehrere Wege zur Wahl. Eine elegante indirekte Methode ist die Ermittlung des durch Einwirkung starker Laugen auf Silicium entwickelten Wasserstoffs, wobei pro Mol Si-Si-Bindung 1 Mol Wasserstoff gebildet wird. Die Fehlergrenze der Ablesegenauigkeit beträgt normalerweise 0,5 %. Ein Nachteil der Methode liegt darin, dass die Anzahl der Si-Si-Bindungen, sowie der Si-H-Bindungen (SiH entwickelt im alkalischen auch Wasserstoff) pro Siliciumatom bekannt sein muss. Ist dies nicht der Fall, so greift man zu gravimetrischen Bestimmungen. Leider ist aber die normale Fallangereaktion zum Teil mit grosser Fehlern behaftet. So konnte auch bei sorgfältigstem Arbeiten ⁶⁴, mit vorgelegten Wassergaslösungen eine Fehlergrenze von 1,25 % nicht unterschritten werden. Bessere Ergebnisse sind im allgemeinen mit der von L. WEISS und H. SIEGER ⁶⁵, angegebenen Gelatinemethode zu erzielen; sie setzt aber genaue Kenntnis der von Fall zu Fall etwas verschiedenen Fallumgebungen voraus. Die besten Ergebnisse werden nach unseren Erfahrungen durch die direkte Verbrennung der Siliciumverbindung und Wägung des entstehenden Siliciumdioxides erzielt. Eine Fehlergrenze von höchstens 2% konnte hierbei immer eingehalten werden.

411.1 Wasserstoffmethode

Die quantitative Ermittlung des Wasserstoffs nach alkalischer Zersetzung der eingesetzten Siliciumverbindung ist mit Hilfe der Hochvakuumtechnik sehr einfach. Eine zweckmässige Anordnung zeigt Abb. 31:

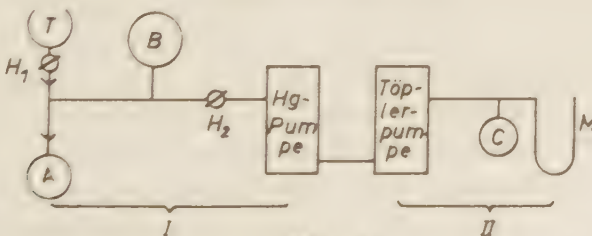


Abb. 31

Die zu zersetzende, eingewogene Substanz wird in A eingefüllt und anschliessend Teil I auf Hochvakuum ausgepumpt. Nun schliesst man H_2 und tropft aus T die zur alkalischen Zersetzung notwendige Lösung auf das Präparat, wobei der sich entwickelnde Wasserstoff das Ausdehnungsvolumen B vorfindet. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wird das Reaktionsgemisch in A mittels flüssiger Luft eingefroren und der Wasserstoff über eine Töplerpumpe nach II transportiert, wo seine Menge quantitativ mittels des Manometers M bestimmt werden kann.

Die Fehlergrenze berechnet sich bei einem Durchschnittsvolumen $C = 500$ ml, einer Ablesegenauigkeit von 1 mm Hg, einem mittleren Siliciumgehalt von 2-4 mMol und 3-4 Si-Si-Bindungen pro Siliciumatom zu 0,15-0,45%.

411.2 Fällungsmethode

Die Bestimmung des Siliciums nach der normalen Fällungsmethode (Wägung als SiO_2) wurde nach den üblichen, in der Literatur oft beschriebenen Gesichtspunkten ausgeführt.

411.3 Verbrennungsmethode

Die Verbrennungsanalyse des Siliciums erfolgt ähnlich wie in der organischen Chemie. Das Verbrennungsrohr selbst (Abb. 32) ist kurz, so dass es auf normalen

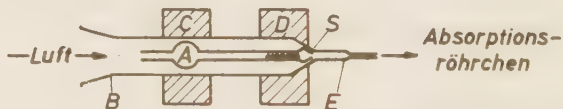


Abb. 32

analytischen Waagen gewogen werden kann. Die Substanz wird in A eingewogen und darauf das Verbrennungsrohr in das Schutzrohr B bis zum Schliff S eingeschoben. B wird mit dem Luftzuführungs-System, E mit den Absorptionsröhrchen verbunden und der Ofen D auf $1000^\circ C$ angeheizt. Wichtig für das Gelingen der Analyse ist nun, dass der Ofen C mit grosser Sorgfalt im Laufe von mehreren Stunden bis auf $1000^\circ C$ aufgeheizt wird. Es bildet sich nämlich um $500-700^\circ C$ sehr leicht bei $900^\circ C$ flüchtiges Siliciummonoxyd, welches nur sehr langsam zu Siliciumdixyd oxydiert wird. Daneben ist bei $1000^\circ C$ Siliciumcarbidbildung zu befürchten (wenn Kohlenstoff anwesend ist), was den Silicium- wie den Kohlenstoffwert beeinträchtigt.

41.2 Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff

Die Verbrennungsanalyse zur Ermittlung des Siliciumgehaltes liefert gleichzeitig den Kohlenstoff- und Wasserstoffwert. Der an Silicium gebundene Wasserstoff lässt sich daneben volumetrisch nach Zersetzung der betreffenden Verbindung mit Laugen ermitteln. Hierbei ist natürlich der durch Spaltung von Si-Si-Bindungen entstandene Wasserstoff zu berücksichtigen.

41.3 Quantitative Bestimmung des Calciums

Die Bestimmung des Calciums erfolgte durch komplexometrische Titration mit Titriplex III (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) in stark alkalischem Medium unter Verwendung von Murexid als Indikator.

4.2 Beschreibung der Versuche

42.1 Darstellung der Calciumdisilicide

421.1 Experimentelles

Als geeignete Gewinnungsmethode für Calciumdisilicid erwies sich das Zusammenschmelzen eines feingepulverten stöchiometrischen Gemisches ($\text{Ca} : \text{Si} = 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1$) aus reinstem Calcium und Silicium in einem abgeschlossenen Gefäß unter Argonatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und anschliessendem Tempern bzw. Abschrecken des Reaktionsproduktes. Ausgangssubstanzen waren nuclearreines Calcium von der Firma Degussa und reinstes, nach einem Verfahren von E. WIBERG und E. AMBERGER hergestelltes Silicium der Firma Siemens. Das verwendete Argon von Linde enthielt noch Spuren Stickstoff, Sauerstoff und Wasser und wurde daher nachgereinigt, indem es durch ein auf $600-800^{\circ}\text{C}$ erhitztes, mit Uranspänen gefülltes Quarzrohr geleitet wurde. Uran bindet hierbei Stickstoff und Sauerstoff unter Bildung von Urannitrid und Uranoxid⁶⁶). Um letzte Spuren an Verunreinigungen zu beseitigen (z. B. wird an Uran haftendes Öl vom Argonstrom mitgerissen), wurde das Gas noch durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet. Geeignet als Reaktionsgefäß-Material für die Umsetzung erwies sich hochgeglühtes Aluminiumoxid oder Pythagoras-Masse. Die meisten anderen Gefäßstoffe reagieren bei 1150°C bereits mit dem Calcium.

Die Umsetzungen erfolgten in drei verschiedenen Versuchsanordnungen:

Versuchsanordnung A

Das Calcium-Silicium-Gemisch war in einem Korund-Schiffchen untergebracht, welches sich in einem von Argon ständig durchspülten Pythagoras-Rohr befand. Um einem Calciumverlust der Proben durch Abdampfen entgegenzuwirken, wurde in dem Rohr ein zweites, nur mit Calcium gefülltes Schiffchen vor das andere gesetzt, so dass die Argonatmosphäre bereits Calciumdampf enthielt.

Versuchsanordnung B

Der mit dem Gemisch aus Calcium und Silicium versetzte Korund-Tiegel wurde in ein mit Argon gefülltes, luftdicht verschraubbares Stahlgefäß (Abb. 33) aus besonders temperaturbeständigem Chrom-Nickel-Stahl ("Thermax 11 A" von DEW) gebracht. Das Stahlgefäß wurde anschliessend in einem Platinbandofen erhitzt.

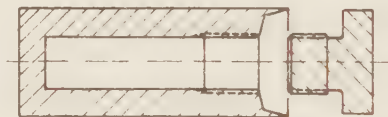


Abb. 33

Versuchsanordnung C

Das Gemisch aus Calcium und Silicium befand sich in einem 1 m langen, senkrecht stehenden Pythagorasrohr, welches am unteren Ende geschlossen war. Am oberen Ende war das Rohr über einen Normalschliff mit einem Quecksilberverschlussventil verbunden. Durch Einschieben in einen senkrecht stehenden, vorgeheizten Platinbandofen, konnte das Calcium-Silicium-Gemisch in kürzester Zeit auf jede gewünschte Temperatur gebracht werden. Umgekehrt war es möglich, durch Herausziehen des Rohres aus dem Ofen, die Calcium-Silicium-Schmelze rasch abzuschrecken.

421.2 Analysenmethoden

Als sichere Analysenmethode bewährte sich in allen Fällen der saure Aufschluss. Die Calciumsilicide werden zu diesem Zwecke mit verd. Salzsäure behandelt, und anschliessend das Zersetzungsprodukt mit Flussäure und Schwefelsäure abgeraucht, wobei sich das anwesende Silicium als Siliciumtetrafluorid verflüchtigt.

Filtriert man nun durch einen Filtriertiegel, so findet sich im Filtrat das Calcium, im Tiegel das freie, nicht als Silicid in der Ausgangsverbindung gebundene Silicium. Die Differenz des Gewichtes von gefundenem Calcium und freiem Silicium gegenüber der Einwaage ergibt das gebundene silicidische Silicium.

421.3 Versuchsteil

Versuche 1-9: Darstellung von CaSi_2 :

Tabelle 36

Versuch	Versuchs- anordnung	Anheiz- zeit [Std]	Schmelze war [Std] auf Temp. von °C	Ar $\frac{\text{mit}}{\text{ohne}}$ Ca-Dampf
1	A	2	2	1200-1000 ohne
2	A	1	1	1050-1000 mit
3	A	1	4	1050-1000 mit
4	A	2	2	1200-1000 mit
5	B	2	4	1200-1000 ohne
6	B	2	1	1200-1000 ohne
7	B	2	1	1200-1000 mit
8	C	1	15 sec.	1200- 900 ohne
9	C	< 15 sec.	15 Min.	1200- 900 ohne

Die Analyse der Reaktionsprodukte von Versuch 1-9 ergab:

Tabelle 37

Versuch	Einwaage [mg]	mg Ca	mg freies Si	≙ mg geb. Si
1	224.1	79.6	36.1	108.4
2	82.2	27.7	9.5	45.0
3	175.9	65.8	12.6	97.5
4	188.7	73.3	9.3	105.0
5	185.0	61.2	28.5	95.3
6	138.7	50.8	14.4	73.5
7	163.1	64.8	6.1	92.2
8	189.6	78.9	9.7	101.0
9	195.4	82.4	3.0	110.0

Für reines CaSi_2 berechnen sich theoretisch 41.6% Ca und 58.4% Si. Über die gefundenen Prozentzahlen unterrichtet folgende Tabelle 38:

Tabelle 38

Versuch	auf Einwaage bezogen			auf CaSi_2 bezogen	
	% Ca	% freies Si	% Gesamt Si	% Ca	% geb. Si
1	35.5	16.1	64.5	42.3	57.7
2	33.7	11.6	66.3	38.1	61.9
3	38.0	7.2	62.0	40.3	59.7
4	38.8	4.9	61.2	40.8	59.2
5	33.1	15.4	66.9	39.1	60.9
6	36.6	10.4	63.4	40.8	59.2
7	39.7	3.7	60.3	41.3	58.7
8	41.6	5.1	58.4	43.8	56.2
9	42.2	1.5	57.8	42.7	57.3

Versuche 10-12: Darstellung von CaSi:

Tabelle 39

Versuch	Versuchs- anordnung	Anheiz- zeit [Std]	Schmelze war [Std] auf Temp. von °C		Ar $\frac{\text{mit}}{\text{ohne}}$ Ca-Dampf
10	A	2	1	1300-1100	mit
11	B	2	15 Min	1300-1100	mit
12	C	15 sec	10 Min	1300-1100	ohne

Die Analyse der Reaktionsprodukte von Versuch 10-12 ergab:

Tabelle 40

Versuch	Einwaage [mg]	mg Ca	mg freies Si	$\cong$ mg geb. Si
10	143.0	69.1	11.1	62.8
11	135.0	75.6	0.9	58.5
12	182.0	107.4	0.9	73.7

Für reines CaSi berechnen sich theoretisch 58,6% Ca und 41,4% Si. Über die gefundenen Prozentzahlen gibt folgende Tabelle 41 Auskunft:

Tabelle 41

Versuch	auf Einwaage bezogen			auf CaSi bezogen	
	% Ca	% freies Si	% Gesamt Si	% Ca	% geb. Si
10	48.3	7.8	51.7	52.4	47.6
11	56.1	0.4	43.9	56.4	43.6
12	59.1	0.5	40.9	59.3	40.7

Versuche 13-15; Darstellung von Ca_2Si :

Tabelle 42

Versuch	Versuchs- anordnung	Anheiz- zeit [Std]	Schmelze war [Std] auf Temp. von °C		Ar $\frac{\text{mit}}{\text{ohne}}$ Ca-Dampf
13	B	1	2	1000- 900	ohne
14	B	1	1	1000- 900	mit
15	B	1	1	1000- 900	mit

Die Analyse der Reaktionsprodukte von Versuch 13-15 ergab:

Tabelle 43

Versuch	Einwaage [mg]	mg Ca	mg freies Si	$\hat{=}$ mg geb. Si
13	196.6	121.1	1.8	73.7
14	159.9	105.2	1.5	53.2
15	214.7	142.9	1.0	70.8

Für reines Ca_2Si berechnen sich theoretisch 74.1% Ca und 25.9 Si. Über die gefundenen Prozentzahlen unterrichtet folgende Tabelle 44:

Tabelle 44

Versuch	auf Einwaage bezogen			auf Ca_2Si bezogen	
	% Ca	% freies Si	% Gesamt Si	% Ca	% geb. Si
13	61.7	0.9	38.3	62.3	37.7
14	65.8	0.9	34.2	66.4	33.6
15	66.5	0.5	33.5	66.9	33.1

421.4 Ergebnis

Zum Unterschied von früheren Versuchen von L. WÖHLER ²³⁾ und V. LOUIS ²⁴⁾ ist es gelungen, CaSi_2 sowie CaSi direkt aus den Elementen in praktisch stöchio-

metrischer Zusammensetzung (Versuche 7, 9, 12) darzustellen. Das Auftreten von geringen Mengen an freiem Silicium ist wohl damit leicht zu erklären, dass während des Reaktionsverlaufes etwas Calcium aus der Schmelze abdampft. Bei der Darstellung von Ca_2Si trat diese ungewollte Nebenreaktion so stark in den Vordergrund, dass keine eindeutige Synthese gelungen ist.

42,2 Verhalten der Calciumsilicide gegen HCl in protonenaktiven Lösungsmitteln

Versuch 16, 17: Einwirkung einer konzentrierten wässrigen Ammonchlorid-Lösung auf CaSi_2

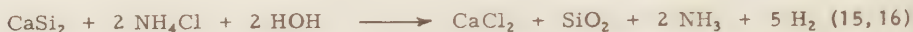
Eine eingewogene Menge an CaSi_2 wurde mit einer konzentrierten wässrigen Ammonchlorid-Lösung versetzt, wobei spontan Wasserstoff-Entwicklung eintrat. Gleichzeitig machte sich ein Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Nach Beendigung der Wasserstoff-Entwicklung wurde die Ammonchlorid-Lösung durch frische konzentrierte Lösung ersetzt, wobei sich nochmals etwas Wasserstoff bildete. Das schliesslich zurückgebliebene graue Festprodukt wurde abfiltriert, bei 1000°C geglüht und gewogen. Hierauf zersetzte man den Rückstand mit Salzsäure, um verbliebenes CaSi_2 (Ca (II)) und freies Silicium zu bestimmen. In der Ammonchlorid-Lösung wurde Calcium (Ca (I)) ermittelt, woraus der mit Ammonchlorid-Lösung reagierende Prozentsatz an CaSi_2 zu berechnen war. Im einzelnen ergab sich:

Tabelle 45

	Versuch 16	Versuch 17
Einwaage	274,0 mg	194,8 mg
Ca (I)	2,20 mMol = 88,0 mg = 32,1 %	1,685 mMol = 67,4 mg = 34,6 %
Ca (II)	0,416 mMol = 16,6 mg = 6,07%	0,198 mMol = 7,9 mg = 4,06%
primärer Umsatz	84,2%	89,5%
freies Si	26,2 mg = 9,57%	7,9 mg = 4,06%
hieraus folgt geb. Si	52,3%	56,3%
Ca : Si geb.	1 : 1,96	1 : 2,07
gefunden	325,8 mg	247,6 mg
berechnet aus SiO_2	258,5 mg	209,0 mg
nicht umgesetztes CaSi_2	39,5 mg	19,4 mg
freies Si	26,2 mg	7,9 mg
ergibt	324,2 mg	236,3 mg

Ergebnis:

- a) CaSi_2 reagiert nicht vollständig mit wässriger Ammonchlorid-Lösung ab.
Zur Erklärung muss angenommen werden, dass das freie Silicium zum Teil CaSi_2 umgibt und dieses so dem Angriff von Ammonchlorid entzieht.
- b) Je weniger freies Silicium im Ausgangsprodukt vorhanden ist, desto grösser ist der Umsatz mit der Ammonchlorid-Lösung.
- c) Bei der Reaktion von CaSi_2 nach der Gleichung:



Als Beweis dafür, dass SiO_2 entsteht, kann man anführen:

- 1) Versetzt man das Festprodukt mit Lauge, so entsteht kein Wasserstoff. Es muss demnach ein Produkt der Oxydationsstufe 4 entstanden sein.
- 2) Das gefundene Gewicht des Festkörpers und das unter der Voraussetzung, dass sich SiO_2 gebildet habe, berechnete stimmen gut überein.

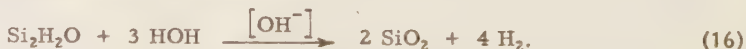
Versuch 18: Bildung und alkalische Zersetzung von Siloxen nach H. KAUTSKY

Nach Reaktion (17) kann mit Salzsäure aus CaSi_2 pro Mol Calcium 1 Mol Wasserstoff (Primärwasserstoff) entwickelt werden, wobei man Siloxen erhält:



Die genaue Vorschrift von H. KAUTSKY ⁴²⁾ lautet: 5 g feinverriebenes CaSi_2 (Teilchendurchmesser 0.15 mm) werden in einem abgedunkelten, eisgekühlten Kolben unter inerter Atmosphäre (CO_2) mit einem Gemisch von 600 ml Äthanol, 110 ml Wasser und 20 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird nun stark gerührt. Nach 6 Stunden ist CaSi_2 quantitativ in weisses Siloxen übergegangen.

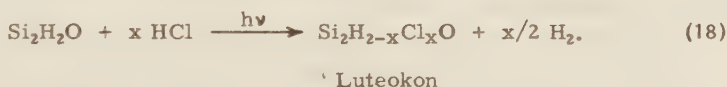
Siloxen zersetzt sich selbst wieder im schwach alkalischen Medium unter Wasserstoffentwicklung (Sekundärwasserstoff) zu Kieselsäure:



Theoretisch sollte sich demnach der gebildete Primärwasserstoff zum Sekundärwasserstoff wie 1 : 4 verhalten. H. KAUTSKY hat dieses vorgeschriebene Verhält-

nis nicht nachgeprüft. Es erschien daher wünschenswert, insbesondere auch im Hinblick auf die J. v. BONIN'schen Ergebnisse ^{32,45)}, nach denen nur gelbe Produkte erhalten werden konnten, die Bildung und Zersetzung von Siloxen an Hand der Wasserstoffentwicklung zu überprüfen.

Es kamen 417.4 mg feingepulvertes CaSi_2 mit der genauen Formel $\text{CaSi}_{2.13}$ zur Einwaage (38.0% Ca, 7.2% freies Si, 62.0% Gesamtsilicium). Nach 6 Stunden war die Primärwasserstoffentwicklung beendet. Es hatte sich wie bei H. KAUTSKY ein weisser, blättchenförmiger Körper gebildet. Ein gelbes Produkt konnte nicht beobachtet werden. Nach H. KAUTSKY ist das Auftreten einer gelben Farbe immer mit der Anwesenheit von Chlorsiloxen zu verbinden, das sich unter Lichtkatalyse aus Siloxen und verdünnter Salzsäure bildet:



Nun arbeitete J. v. BONIN vorschriftsmässig unter Lichtausschluss. Anscheinend wirkt demnach das im technischen CaSi_2 (J. v. BONIN verwendete technisches CaSi_2) stets reichlich vorhandene Eisen ebenfalls katalysierend auf Reaktion (18).

Die Analysenergebnisse der Wasserstoffentwicklung finden sich in folgender Tabelle 46:

Tabelle 46

	mMol H_2	$\text{H}_p : \text{H}_S$
Primärwasserstoff	3.60	1 : 4.75
Sekundärwasserstoff	17.10	

Ergebnis:

a) Es reagiert primär nicht alles CaSi_2 zu Siloxen ab, da nur 3.60 mMol Wasserstoff entstehen anstatt der theoretisch geforderten (38% Ca) 3.96 mMol. Zur Erklärung muss man wieder wie in Versuch 16, 17 annehmen, dass das freie Silicium zum Teil CaSi_2 umgibt und dieses so dem sauren Angriff entzieht.

b) Man erhält sekundär mehr Wasserstoff als gefordert. 3.60 mMol Primärwasserstoff entsprechen nämlich, wenn man die Verbindung $\text{CaSi}_{2.13}$ zu Grunde legt, nur 15.33 mMol Sekundärwasserstoff. Um das Mehr an Wasserstoff zu begründen, muss angenommen werden, dass das in der Ausgangsverbindung enthaltene

freie Silicium wegen seiner feinen Verteilung bereits mit Natronlauge reagiert, wodurch sich der Sekundärwasserstoff theoretisch auf 17.47 mMol erhöht.

Versuch 19: Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf CaSi_2

Es sollte untersucht werden, inwieweit sich CaSi_2 mit verdünnter Salzsäure aufschliessen lässt. Zu diesem Zweck wurde einmal eine bestimmte Probe CaSi_2 mit Salzsäure zu Luteokon (siehe Versuch 18) zersetzt und die Menge der hierbei gebildeten Calciumionen bestimmt, zum anderen wurde CaSi_2 der gleichen Probe alkalisch (also vollständig) aufgeschlossen, indem es 1 Stunde lang mit Ätznatron bei 1000°C behandelt wurde, und ebenfalls die Menge an gebildeten Calciumionen ermittelt.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Tabelle 47

Probe	alk. Aufschluss		saurer Aufschluss	
	Einwaage	% Ca	Einwaage	% Ca
1	175.9	38.0	255.6	38.0
2	188.7	38.8	233.6	38.3
3	191.0	38.9	223.3	38.9

Ergebnis: CaSi_2 wird mit verdünnter Salzsäure vollständig aufgeschlossen.

Versuch 20: Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf CaSi_2

Lässt man konzentrierte Salzsäure auf CaSi_2 24 Stunden lang einwirken, so entsteht ein leuchtend gelbes Reaktionsprodukt. Um die mittlere Oxydationsstufe des im Reaktionsprodukt befindlichen Siliciums zu bestimmen, wurde der Wasserstoff der sauren Zersetzung sowie jener der alkalischen Hydrolyse des Reaktionsproduktes gemessen. Und zwar ergaben 91.5 mg CaSi_2 , welches 1.5% freies Silicium enthält:

Tabelle 48

Primärwasserstoff	Sekundärwasserstoff	Gesamtwasserstoff
1.12 mMol	3.71 mMol	4.83 mMol

Für den Gesamtwasserstoff berechnen sich aus der Einwaage:

$$4.70 \text{ mMol (aus } 90.1 \text{ mg CaSi}_2\text{)} + 0.10 \text{ mMol (aus } 1.4 \text{ mg Si)} = 4.80 \text{ mMol.}$$

Ergebnis:

- a) CaSi_2 setzt sich, wie zu erwarten, quantitativ mit konzentrierter Salzsäure um.
- b) Primär- zu Sekundärwasserstoff (abzüglich 0,1 mMol) verhalten sich wie 1 : 3,21. Für die mittlere Oxydationsstufe des Siliciums ergibt sich demnach aus Gleichung (21): 0,184.

Versuch 21: Einwirkung verdünnter Salzsäure auf CaSi

Zur Einwirkung kam ein Gemisch von $\text{HCl}/\text{HOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (600 ml Äthanol, 110 ml Wasser, 20 ml konz. HCl), und zwar betrug das molare Verhältnis von $\text{CaSi} : \text{HCl}$ soviel wie 1 : 4. Quantitativ ergaben sich bei der Zersetzung von 143,4 mg CaSi nach 12 Stunden Reaktionszeit:

Tabelle 49

Primärwasserstoff	Sekundärwasserstoff
2.97 mMol	2.08 mMol

Ergebnis:

Theoretisch wären 6,33 mMol Gesamtwasserstoff zu erwarten. Gefunden wurden 5,05 mMol. Damit war der Umsatz 79,8proz. Die Oxydationsstufe des Siliciums berechnet sich nach Gleichung (21) zu 1,57.

Versuch 22: Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in n-Butylalkohol

Ungefähr 2 g technisches CaSi_2 wurden in trockenem Butanol mit Chlorwasserstoff bei 100°C zur Reaktion gebracht. Es entstand langsam unter Wasserstoffentwicklung ein gelbliches Produkt. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Die Analyse des von CaCl_2 , CaSi_2 , Si und FeSi_2 gereinigten Produktes ergab:

Einwaage	mMol H_2	Si [mg]	Si : H_2
599.4 mg	8.46	223,8	1 : 1.06

Ergebnis: Wie bei den Versuchen von G. SCHOTT und D. NAUMANN ⁴⁶⁾ (siehe Kapitel 2412.4) sollte man auch hier ein substituiertes Siloxen als Reaktionsprodukt erwarten; denn Alkohole werden bei 100°C bereits merklich von Chlorwasserstoff angegriffen und spalten Wasser ab. Da dem Verhältnis $\text{Si} : \text{H}_2 = 1 : 1.06$ eine Oxydationsstufe des Siliciums von +2 entspricht, könnte man sich ein völlig durch Butoxyl- und Chlor-Reste substituiertes Siloxen vorstellen von der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Si}_6\text{O}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_x\text{Cl}_{6-x}$. Verbindungen ganz ähnlicher Zusammensetzung (z. B. $\text{Si}_6\text{O}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2\text{Br}$, $\text{Si}_6\text{O}_3(\text{OC}_8\text{H}_{17})_{2.6}\text{H}_2\text{Br}_{1.4}$) und ebenfalls gelber Farbe beschreibt H. KAUTSKY ¹⁸⁾.

42.3 Verhalten der Calciumsilicide gegen HCl in protoneninaktiven Lösungsmitteln

423.1 Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in verschiedenen polaren Lösungsmitteln

4231.1 Experimentelles

Für die zunächst nur orientierenden Versuche wurde ein technisches Präparat von Calciumdisilicid, sowie der leicht zugängliche Kieselsäuretetraäthylester eingesetzt. Die verwendeten organischen Äther (Dimethylglykoläther, n-Dibutyläther) wurden vor Gebrauch jeweils über Lithiumhydrid destilliert. Da der aus Bomben erhältliche Chlorwasserstoff (BASF) mit geringen Mengen an Sauerstoff verunreinigt ist, wurde er vor Gebrauch in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle einkondensiert und am Hochvakuum von den Sauerstoffspuren befreit. Setzt man nun die Falle in ein Kühlbad der Temperatur von -80°C (Tri, Trockeneis), so dampft Chlorwasserstoff in befriedigender Geschwindigkeit ab.

Gemäss der allgemeinen Reaktionsgleichung



entstehen während der Umsetzung von Calciumdisilicid mit Chlorwasserstoff 1+x Mole Wasserstoff pro Mol CaSi_2 . Um näheren Einblick in das Reaktionsgeschehen zu erlangen, sollte der entstehende Wasserstoff in Abhängigkeit von der Zeit gemessen werden. Eine hierzu geeignete Apparaturanordnung zeigt Abb. 34:

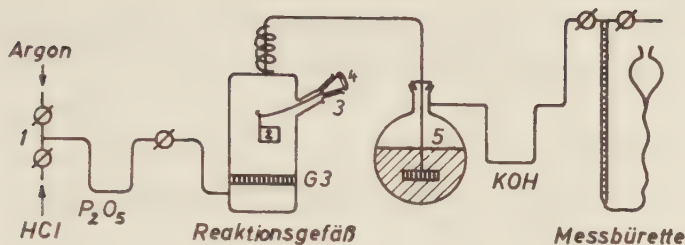


Abb. 34

Man gießt das Reaktionsmedium in das Reaktionsgefäß und hängt den Glaskorb 2, in welchem sich die Einwaage an Calciumdisilicid befindet, an den gebogenen Glasfortsatz eines bei 3 im Schliff drehbaren Glasstöpsels 4. Nun lässt man, während man das Reaktionsgefäß auf 100°C aufheizt, zur Verdrängung der Luft über 1 Chlorwasserstoff durch die Apparatur streichen. Dieser wird im Kolben 5 von Wasser absorbiert. Die Operation ist beendet, wenn die Messbürette trotz Chlorwasserstoffstromes zwischen 1 und 5 kein durch diesen verdrängtes Luftvolumen mehr anzeigt. In diesem Augenblick wird der Glaskorb 2 durch Drehen des Glasstöpsels in das Reaktionsmedium geworfen, wobei die Menge des sich pro Zeiteinheit entwickelnden Wasserstoffes mittels der Messbürette bestimmt werden kann.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsprodukt in ein geeignetes mit Stickstoff

(über H_1) gefülltes Filtriergerät umgefüllt und anschließend das Lösungsmittel von der Festsubstanz abfiltriert. Nun lässt man aus dem Tropftrichter absolutes Äthanol zufließen und wäscht mit ihm das Calciumchlorid aus dem Reaktionsprodukt (Abb. 35).

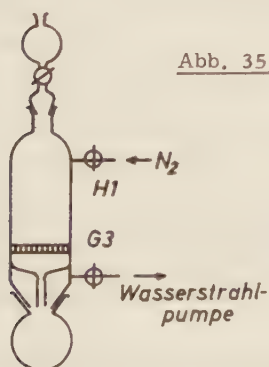


Abb. 35

Die auf diese Weise gesäuberte Substanz muss noch von nicht umgesetztem Calciumsilicid und den Verunreinigungen (Si, $FeSi_2$) befreit werden. Hierzu schwemmt man das Festprodukt in Äthyljodid auf und füllt die

Suspension in Zentrifugengläser. Zentrifugiert man anschließend ungefähr 10 Minuten bei 4000 Umdrehungen pro Minute, so hat sich das eigentliche Reaktionsprodukt von den Verunreinigungen (Bodensatz) getrennt und schwimmt auf dem Äthyljodid. Man gießt das Äthyljodid mit der Festsubstanz in das Frittengerät

(Abb. 35), saugt das Äthyljodid ab und spült dann zuerst mit Diäthyläther, hierauf mit Stickstoff. Das Reaktionsprodukt wird nun in einem Kolben am Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 100°C getrocknet.

4231.2 Versuchsteil

Versuch 23, 24: Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in Dimethylglykoläther und n-Dibutyläther:

Sowohl in Dimethylglykoläther (Sdp. 80°C) als auch im wesentlich höher siedenden n-Dibutyläther (Sdp. 130-140°C; Reaktionstemperatur 100°C) trat auch nach mehreren Stunden keine Reaktion zwischen Calciumdisilicid und Chlorwasserstoff ein.

Versuch 25: Umsetzung von CaSi_2 mit HCl in $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Ungefähr 1 g technisches CaSi_2 wurde in 50 ml Kieselsäuretetraäthylester bei 100°C mit HCl zur Umsetzung gebracht. Das Material verfärbte sich allmählich unter Wasserstoffentwicklung nach Dunkelbraun. Das pro Zeiteinheit (15 Minuten) gemessene Wasserstoffvolumen betrug wie folgt:

Tabelle 50

t [Min.]	0	15	30	45	60	75	90	105	120	135
H_2 [ml]	4	6.5	7.5	19	18	16	15	12	10	

Die Wasserstoffentwicklung wurde nicht weiter messend verfolgt; es sollte ja nur rein qualitativ der Verlauf der Umsetzung kontrolliert werden. Nach 6 Stunden war die Wasserstoffentwicklung restlos beendet. Das Calciumdisilicid hatte sich in ein voluminöses braunes Reaktionsprodukt verwandelt. Es wurde in der oben (experimenteller Teil 4231.1) angegebenen Weise aufgearbeitet. Die Reaktionsflüssigkeit wurde fraktioniert destilliert. Hierbei gingen bei 78°C über- raschenderweise einige ml Äthanol über.

Zur Analyse wurden drei getrennt dargestellte Proben des Produkts in einen Kolben mit Hahnaufsatz eingewogen und anschliessend mit Ammoniak zersetzt. Man bestimmte die entwickelte Wasserstoffmenge und das Silicium;

Tabelle 51

Analyse	1	2	3
Einwaage [mg]	237.0	228.6	-
ml H ₂ beobachtet	8.24	7.67	1.21
berechnet ^{†)}	16.94	16.31	-
Si [mg]	-	-	22.9
Si : H ₂	-	-	1 : 1.43

Ergebnis: Die Analysen zeigen überraschenderweise, dass das erhaltene Produkt nicht, wie J. v. BONIN ¹⁴⁾ annahm, ein flächenförmiges Silicium sein kann, sondern eine teilweise oxydierte Siliciumverbindung darstellt, da man nur ungefähr die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Wasserstoffmenge erhält (Analyse 1, 2). Über die Oxydationsstufe der Verbindung gibt Analyse 3 Auskunft: Das Verhältnis von Silicium zu Wasserstoff wie 1 : 1.43 entspräche ungefähr der Oxydationsstufe des Disiliciumoxids Si₂O, für die pro Mol Silicium 1.5 Mol Wasserstoff entstehen müssten.

Versuch 26: Umsetzung von Kieselsäuretetraäthylester mit HCl

Nach Versuch 25 finden sich im Kieselsäureester nach der Reaktion von CaSi₂ mit HCl einige ml Äthanol, die also während der Umsetzung entstanden sein müssen. Setzt man unter den selben Bedingungen wie in Versuch 25 Kieselsäuretetraäthylester nur mit Chlorwasserstoff um, so entstehen ebenfalls einige ml Äthanol. Die Gleichgewichtsreaktion

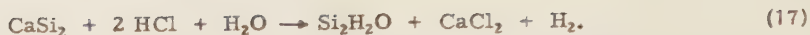


nach der im allgemeinen Kieselsäureester aus Siliciumtetrachlorid und Alkohol gewonnen werden, liegt demgemäss bei 100°C zu geringen Bruchteilen auf der rechten Seite.

Versuch 27: Umsetzung von CaSi₂ mit HCl in n-Butylalkohol/Kieselsäureester

Bei Anwesenheit von Wasser, Calciumdisilicid und Chlorwasserstoff ist gemäss Gleichung (17) bei 0°C Siloxenbildung zu erwarten:

^{†)} für reines Si.



Geht man zu höheren Reaktionstemperaturen über, so wird der Wasserstoff des Siloxens durch Reste X ersetzt. Nun sollte auch im Falle der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Calciumdisilicid in Kieselsäureester ein substituiertes Siloxen entstehen; denn es bildet sich aus Kieselsäureester und Chlorwasserstoff Alkohol, der seinerseits mit HCl reagiert und sich zu Äthylchlorid und Wasser umsetzt.

Es ist jedoch bekannt, dass Kieselsäureester unter Protonenkatalyse mit Wasser reagiert:



Ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (37) grösser als die der Solvolysen von Alkoholen, so wirkt Kieselsäureester somit als Wasserentzugsmittel. Um die wasserentziehende Eigenschaft des Kieselsäureesters zu überprüfen, wurde folgender Versuch gemacht:

Ungefähr 2 g technisches CaSi_2 wurden bei 100°C mit HCl in einer Mischung von Butanol und einigen ml Kieselsäuretetraäthylester 4 Stunden lang zur Reaktion gebracht. Hierbei entstand ein braunes voluminöses Produkt.

Ergebnis: Zum Unterschied von Versuch 22 - der Umsetzung von HCl und CaSi_2 in Butanol - entsteht kein gelbes, sondern ein braunes Reaktionsprodukt, wie in Versuch 25. Der zugesetzte Kieselsäureester hat also sicher die Funktion eines Wasserentzugsmittels.

423.2 Quantitative Verfolgung der Reaktion von HCl mit CaSi_2 und CaSi in Kieselsäuretetraalkylester

423.2.1 Experimentelles

Da mit der oben beschriebenen Methode zur Wasserstoffvolumenbestimmung (Abb. 34) nicht die gewünschte Genauigkeit erzielt werden konnte, ging man zu einer anderen sehr befriedigenden Methode über, die in der Apparatur Abb. 36 durchgeführt wurde;

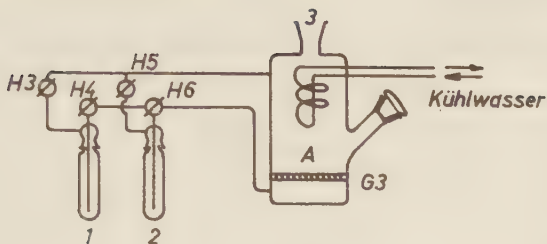


Abb. 36

Man füllt Calciumdisilicid (feinst gepulvert) und das Lösungsmittel durch den seitlichen Ansatz in das Reaktionsgefäß A, nachdem man zuvor in die mit flüssiger Luft gekühlte Falle 1 Chlorwasserstoff einkondensiert hat. Nun bringt man die ganze Apparatur über den Schliff 3 in Verbindung mit der Hochvakuum-Töplerleitung (Abb. 31) und pumpt bei geöffneten Hähnen H_{3-6} alles auf Hochvakuum (letzte im Lösungsmittel gelöste Spuren an Sauerstoff werden so mit abgezogen). Hierauf schliesst man H_2 (Abb. 31), H_3 und H_6 , kühlt Falle 1 auf -80°C und Falle 2 auf -180°C , wodurch ein Chlorwasserstoffstrom von 1 durch die Fritte nach 2 kondensiert, und erwärmt A mittels eines Thermostaten auf 100°C . Der nach einiger Zeit entstandene Wasserstoff (Primärwasserstoff) wird in üblicher Weise getöplert und darauf das Reaktionsprodukt mittels verdünnter methanolischer Natriummethylat-Lösung unter weiterer Wasserstoffentwicklung (Sekundärwasserstoff) zersetzt. Die Verwendung von methanolischer Natriummethylat-Lösung ist deshalb notwendig, weil Natronlauge den Kieselsäure-ester zu Kieselsäure hydrolysieren würde, wodurch die Frittenporen verstopft würden.

Zur Darstellung des Reaktionsproduktes selbst eignet sich die Anordnung

Abb. 37 am besten:

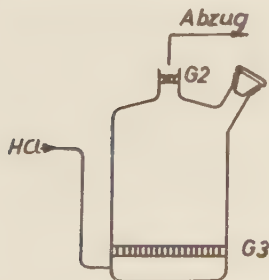


Abb. 37

Man leitet Chlorwasserstoff (aus einer auf -80°C gekühlten Falle) durch die Fritte, auf der sich die Suspension von CaSi_2 und Kieselsäureester befindet, in den Abzug. Die Fritte $G2$ hält die durch den Gasstrom mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen zurück, Man erhitzt das Gerät auf 100°C . Nach beendeter Reaktion kann die Reaktionsmischung über den Schliffansatz leicht in das Fritten-gerät (Abb. 35) gebracht werden, wo es an-

schliessend gereinigt wird.

Die verwendeten Ausgangsmaterialien waren alle sehr rein:

CaSi₂, CaSi: Selbst hergestellte Produkte

Si(OCH₃)₄: Schering - Kahlbaum A. G. Berlin

Si(OC₂H₅)₄: A/29 - Th. Goldschmidt A. G. Essen

4232.2 Versuchsteil

Versuch 28-31: Bestimmung von Primär- und Sekundärwasserstoff des Produktes aus CaSi₂ und HCl in Kieselsäuremethylester

Die Versuchsdaten und -ergebnisse sind aus folgender Tabelle 52 zu ersehen:

Tabelle 52

Versuch	28	29	30	31
Einwaage [mg]	283,3	257,5	354,4	228,0
= reines CaSi ₂ [mg]	273	249	342	220
Primärwasserstoff [mMol]	5,22	4,78	4,58	3,29
Reaktionsdauer [Std.]	7	4	1,25	2,5
Sekundärwasserstoff [mMol]	7,48	6,85	11,48	6,91
H ₂ [Primär] : H ₂ [Sekundär]	1 : 1,43	1 : 1,43	1 : 2,50	1 : 2,10
Gesamtwasserstoff [mMol]	12,80	11,63	16,06	10,20
% Umsatz	90,0	89,7	90,0	89,0

Ergebnis: Bereits nach 1¼ Stunden Reaktionsdauer hat sich das eingesetzte Calciumdisilicid völlig (90proz. Umsatz) zu einem "Zwischenprodukt" der mittleren Oxydationsstufe des Siliciums < 1 umgesetzt. Das gesuchte Endprodukt der Oxydationsstufe +1 des Siliciums (es soll mit dem Namen Polymethoxysilin belegt werden) bildet sich erst nach 4 Stunden (bei einer Oxydationsstufe +1 erhält man primär 2 Mol H₂ und sekundär 3 Mol H₂ pro Mol CaSi₂, also insgesamt - wie zu erwarten - 5 Mol H₂; es folgt Primärwasserstoff zu Sekundärwasserstoff = 1 : 1,5).

Versuch 32, 33: Bestimmung von Primär- und Sekundärwasserstoff des Produktes aus CaSi_2 und HCl in Kieselsäuretetraäthylester

Analytisch ergaben sich folgende Daten (Tab. 53):

Tabelle 53

Versuch	32	33
Einwaage [mg]	404.6	526.5
= reines CaSi_2 [mg]	385	500
Primärwasserstoff [mMol]	6.55	8.24
Reaktionsdauer [Std.]	6	6
Sekundärwasserstoff [mMol]	11.68	14.97
H_2 [Pr.] : H_2 [Sek.]	1 : 1.78	1 : 1.82
Gesamtwasserstoff [mMol]	18.23	23.21
% Umsatz	91.0	89.2

Ergebnis: Während der prozentuale Umsatz von Calciumdisilicid wieder wie in den Versuchen 28 und 29 praktisch 100% beträgt, wird das Verhältnis Primärwasserstoff zu Sekundärwasserstoff = 1 : 1.5 nicht ganz erreicht. Dementsprechend muss die Oxydationsstufe des braunen Reaktionsproduktes für das Silicium auch kleiner als +1 sein.

Versuch 34: Bestimmung von Primär- und Sekundärwasserstoff des Produktes aus CaSi und HCl in Kieselsäuretetraäthylester

Es ergab sich bei einer Einwaage von 247.1 mg CaSi (Reaktionsdauer 6 Std., Reaktionstemperatur 140°C):

Tabelle 54

Primärwasserstoff	Sekundärwasserstoff	Gesamtwasserstoff
3.41 mMol	6.26 mMol	9.67 mMol

Ergebnis: Der Umsatz berechnet sich zu 89%. Primärwasserstoff zu Sekundärwasserstoff entsteht im Verhältnis 1 : 1.84, d.h. das Silicium im Reaktionsprodukt nimmt die Oxydationsstufe 0.112 ein.

423.3 Zur Kenntnis eines Polymethoxysilins

Versuch 35: Thermisches Verhalten des Polymethoxysilins II

Eine Probe des obigen (siehe Versuch 28-31) Polymethoxysilins $\text{Si}_6\text{O}_{1.5}(\text{OCH}_3)_3$ wurde am Hochvakuum auf 400°C erhitzt, wobei die Farbe von Goldbraun nach Schwarzbraun umschlug und ein Gas entwickelt wurde. Liess man, nachdem die Substanz 15 Minuten lang erhitzt worden war, wieder abkühlen, so hellte sich die Farbe nach Dunkelbraun auf. Das entstandene Produkt zersetzte sich mit Laugen wesentlich langsamer unter Wasserstoffentwicklung als die Ausgangssubstanz.

Bei der Verbrennungsanalyse wurde nur der Wasserstoff bestimmt:

Tabelle 54

Einwaage	HOH	%H
50.7 mg	7.1 mg	1.57

Qualitativ kann über den Kohlenstoffwert ausgesagt werden, dass er im Vergleich mit dem der Ausgangssubstanz kleiner geworden ist.

Ergebnis: Im Vergleich mit der Ausgangssubstanz, die 12.2% Kohlenstoff und 3.06% Wasserstoff enthält, ist das thermische Reaktionsprodukt kohlenstoff- und wasserstoffärmer.

Versuch 36: Verhalten des Polymethoxysilins II gegen Luft

Setzt man eine Probe des Polymethoxysilins der Luft aus, so wandelt sie sich im Laufe von zwei Tagen in eine hellgelbe Substanz um. Um die Oxydationsreaktion quantitativ zu verfolgen, wurde die Gewichtszunahme der eingewogenen, auf 100°C erhitzten Substanz pro Zeiteinheit festgestellt:

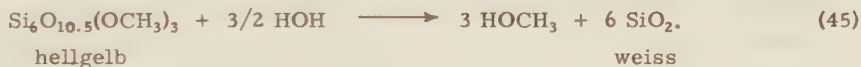
Tabelle 55

Reaktionsdauer [Std.]	0	1	4	7	11	14
Gewicht [mg]	84.2	84.3	96.2	98.3	102.1	102.5
einzelne Gewichtszunahme		0.1	11.9	2.1	3.8	0.4
gesamte Gewichtszunahme				18.3 mg		

Eine Einwaage von 84.2 mg enthält $(84.2 \cdot 60.1) : (28.0 \cdot 100) = 1.81$ mMol Silicium. In die Substanz wurden $18.3 : 16 = 1.14$ mMol Sauerstoff eingeführt, d. h. pro Mol Silicium treten 1.59 mMole Sauerstoff ein. Da jedes Siliciumatom mit drei anderen Siliciumatomen verbunden ist, sollten theoretisch zur vollständigen Oxydation 1.5 mMole Sauerstoff pro mMol Silicium eintreten. Berechneter und gefundener Wert stimmen also befriedigend überein. Es folgt die Reaktionsgleichung:



Lässt man das hellgelbe Reaktionsprodukt wochenlang an der Luft liegen, so wandelt es sich allmählich in eine weisse Substanz um; unter Umständen werden hierbei die Methoxylgruppen hydrolysiert:



42.4 Umsatz von CaSi_2 mit Zinn(IV)-chloriden

424.1 Experimentelles

Der Umsatz von CaSi_2 mit Zinn(IV)-chloriden erfolgte hauptsächlich in zwei verschiedenen Versuchsanordnungen.

Versuchsanordnung 1

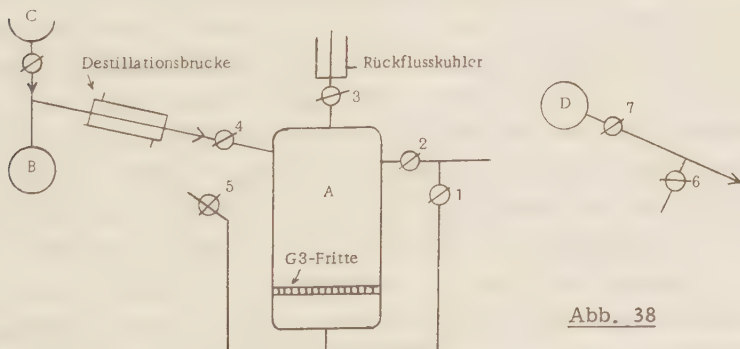


Abb. 38

Das feingepulverte Ausgangsprodukt CaSi_2 liegt auf der Fritte des Reaktionsgefäßes A. Nachdem die gesamte Apparatur mit Argon gefüllt ist (das Reaktionsprodukt ist oxydationsempfindlich), wird, während Argon konstant über Hahn 1, durch die Fritte, Hahn 3 und den Rückflusskühler ins Freie strömt, das Zinntetrachlorid und Toluol von Kolben B (über den Tropftrichter C nach B gefüllt) nach A destilliert. Anschliessend kann, weiterhin unter Argonstrom, die Umsetzung in A erfolgen, nachdem das Zinntetrachlorid/Toluol-Gemisch auf die entsprechende Temperatur gebracht wurde. Nach Beendigung der Reaktion wird das flüssige Reaktionsmedium (SnCl_4 , C_7H_8) sowie die Waschflüssigkeit (Toluol, Pentan; aus B zudestilliert) über Hahn 5 abgesaugt, wobei die Hähne 1-4 geschlossen sind. Um das Reaktionsprodukt zu trocknen, schickt man zuletzt einen Argonstrom über Hahn 2, die Fritte und Hahn 5.

Zur Entnahme von Proben wird die Destillationsbrücke gegen den Kolbenaufsatz D ersetzt, welcher hierauf über Hahn 6 evakuiert wird. Nach Schliessen von Hahn 6 und Öffnen von Hahn 4 kann nun das feste Reaktionsprodukt von A nach D geschüttet werden, wo es, gewogen, der Analyse zugänglich ist.

Versuchsanordnung 2

Da die Versuchsanordnung 1 ein sehr aufwendiges Arbeiten voraussetzt (insbesondere das Auswaschen des Reaktionsproduktes gestaltete sich sehr zeitrauwend), wurde eine Apparatur ersonnen, die es gestattet, die Reaktion auszuführen und gleichzeitig eine Extraktion nach dem Soxhletverfahren vorzunehmen (Abb. 39).

In das von einem Heizmantel umgebene Reaktionsgefäß R der um 180° gedrehten Apparatur (Drehachse ist der Schliff NS 14.5) wird die Einwaage an CaSi_2 zusammen mit einem kleinen Magnetrührstab eingebracht. Über den Schliff NS 14.5 verbindet man die Apparatur mit der Hochvakuumapparatur Abb. 31 dergestalt, dass der Messkolben M senkrecht nach oben zeigt. Sodann wird evakuiert und die ganze Apparatur über Nacht mit einer geringen Menge einkondensierten Trimethylchlorsilans getrocknet. Nach Abziehen des Trockenmittels wird Zinntetrachlorid in R einkondensiert. Die Hähne 1, 2 und 3 werden geschlossen, und nach Füllen der Apparatur mit reinstem Argon wird der Heizmantel an einen auf 100°C aufgeheizten Ölbadthermostaten angeschlossen und der Rührer in Tätigkeit gesetzt. Nach Beendigung der Reaktion kondensiert man das überschüssige Zinntetrachlorid möglichst vollständig ab.

Zur anschliessenden Extraktion dreht man nun den ganzen Apparat um 180° (die Apparatur ist nun in der Stellung wie sie Abb. 39 zeigt), wobei das Reaktionsprodukt grösstenteils in die Extraktionshülse E fällt. Nun wird reines und trockenes Aceton in den Messkolben M einkondensiert. Die Hähne 1, 2, 3 sind jetzt geöffnet. Das Aceton wird in M erwärmt, kondensiert sich im Kühler K und wird von dort automatisch nach R abgehebert. Über eine Spritzvorrichtung spült dabei das Aceton noch an der Wand haftende Reste an Reaktionsprodukt in die Extraktionshülse. Von hier aus gelangt das nunmehr mit Calciumchlorid und Zinndichlorid gesättigte Aceton über einen zweiten Heber wieder nach M und das Spiel wiederholt sich von neuem. Die gestrichelt gezeichneten Leitungen der Abb. 39 haben die Funktion, Druckunterschiede in den einzelnen Teilen der Apparatur auszugleichen. Bei einer Einwaage von 200 mg erwies sich eine zweistündige Extraktion als ausreichend.

Nach beendigter Extraktion wird das Aceton wieder abgezogen, die Hähne 1, 2, 3 werden geschlossen, und über den Trichter T_1 lässt sich der Messkolben bis zur Marke mit Wasser auffüllen. Auf diese Weise wird eine mögliche Oxydation von Zinn (II) zu Zinn (IV) infolge Lufteinwirkung vermieden. Das Reaktionsprodukt selbst kann in der Extraktionshülse weiter umgesetzt werden, wobei durch den Trichter T_2 der gewünschte Reaktionspartner in Form einer Lösung zugetropft werden kann.

424.2 Versuchsteil

Versuch 37: Umsatz von CaSi_2 mit Diphenylzinndichlorid

Der Versuch sollte die Frage klären, ob eine Reaktion nach



zu erzielen ist. CaSi_2 wurde hierzu in der Versuchsanordnung 1 7 Stunden lang bei $100\text{--}110^\circ\text{C}$ mit Diphenylzinndichlorid (Darstellung durch Komproportionierung von Ph_4Sn und SnCl_4 im Bombenrohr bei $200\text{--}220^\circ\text{C}$ (Kotscheschkow ⁶⁷)) in Toluol umgesetzt, wobei sich ein kakaobraunes Pulver bildete. Als Waschmedium diente Toluol.

Der Toluolextrakt war farblos, was bereits gegen den Reaktionsmechanismus (53) spricht, da Diphenylzinn gelb gefärbt ist. Nach Abdestillieren des Toluols hinterblieb ein farbloser, kristalliner Rückstand, der aus Benzol umkristallisiert,

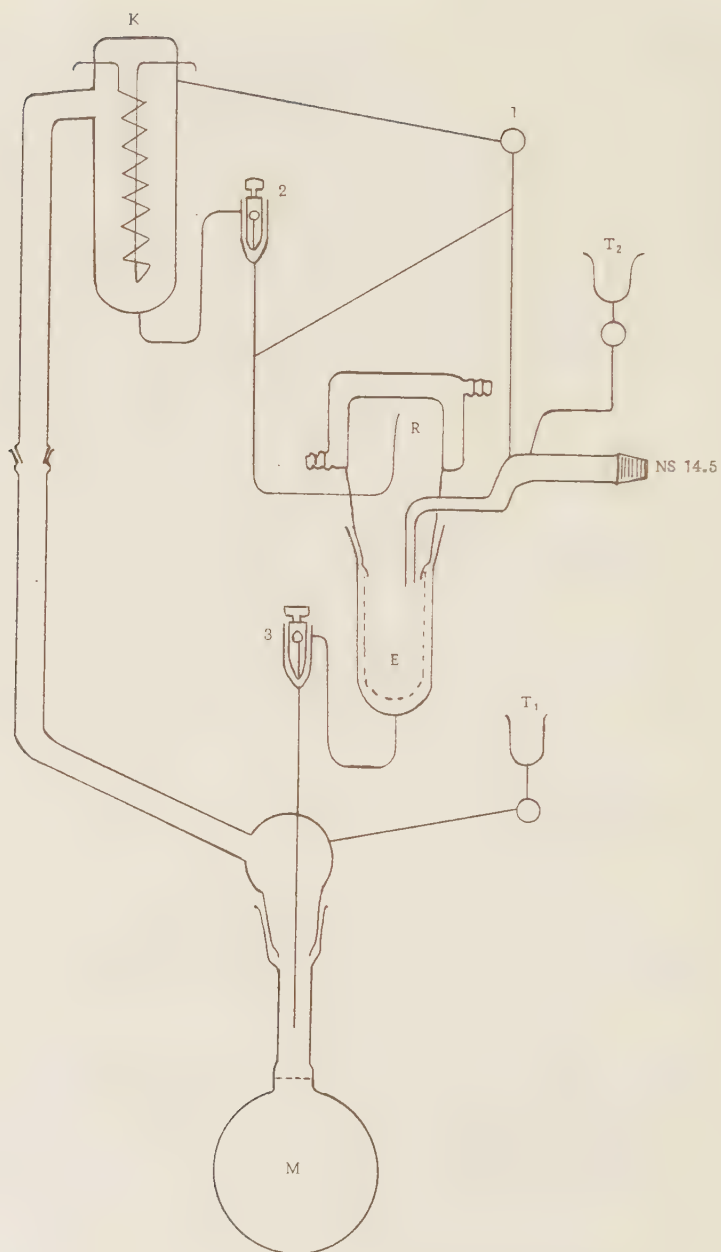
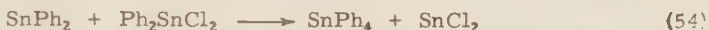


Abb. 39

farblose, lange Prismen lieferte, die bei 222-223°C schmolzen und in langen Nadeln wieder erstarrten. Die Kristalle waren chloridfrei, enthielten aber Zinn, Kohlenstoff und Wasserstoff. Eine Zinn-Zinn-Bindung konnte mit Silber-
ionen nicht nachgewiesen werden. Die Vermutung, dass Tetraphenylzinn vor-
läge, wurde durch einen Mischschmelzpunkt bestätigt. Da Diphenylzinndichlorid
bei der Reaktionstemperatur stabil ist, kann die Bildung von Tetraphenylzinn
nur von der Zwischenstufe Diphenylzinn ausgehen, wobei theoretisch zwei
Reaktionsmöglichkeiten denkbar wären:



Zur quantitativen Analyse des Reaktionsproduktes wurde dieses mit konz.
Ammoniak/Methanol (1 : 1) unter Wasserstoffentwicklung (H_2/I) zersetzt. Hier-
bei wird nur das ungesättigte Silicium (siehe Reaktion (53)) angegriffen, nicht
aber das restliche, unumgesetzte CaSi_2 . Zu beachten ist jedoch, dass der gebildete
Wasserstoff in statu nascendi Zinndichlorid zu Zinn reduzieren vermag, d. h.,
dass weniger Wasserstoff entwickelt wird, als der Zersetzung des ungesättigten
Siliciums entspräche (die qualitative Analyse des Reaktionsproduktes zeigte
neben Calcium, Chlor und Silicium die Anwesenheit von Zinn!). Nun filtriert man
und bestimmt im Filtrat Calcium, Chlorid sowie Silicium. Der hier verbleibende
Rückstand wird erst sauer, dann alkalisch aufgeschlossen, wobei das restliche
 CaSi_2 unter Wasserstoffentwicklung (H_2/II , H_2/III) in Kieselsäure übergeht, das
vorhandene Zinn in Zinn(II) und wieder in Zinn(0), und bestimmt nun Calcium
und Silicium.

Es ergab sich bei einer Einwaage von 349.5 mg Reaktionsprodukt (Zinn wurde
aus der Gewichts Differenz bestimmt:

Tabelle 56

	Ca^{++}	Cl^-	Si	Sn	Rückstand	H_2/I	H_2/II	H_2/III
mg	56.3	71.4	74.1	126.3	21.4			
mMol	1.41	2.01	2.65	1.07		2.17	1.56	2.21

Aus den Analysendaten erkennt man, dass im Reaktionsprodukt freies Zinn vor-
liegen muss, da ja, wenn ausschliesslich Zinndichlorid vorliegen würde, für

die anwesenden Calciumionen keine Chlorionen mehr zur Verfügung stünden. Reaktion (55) muss daher - wenigstens zum Teil - eingetreten sein. Da sich jedoch, wie die Analysen beweisen, auch Reaktion (54) am Reaktionsgeschehen beteiligt, ist die Berechnung der Oxydationsstufe des Siliciums im Reaktionsprodukt unmöglich; denn hierzu müsste das Verhältnis von Zinn(0) : Zinn(II) sowie der Anteil an H_2/I der durch die Reaktion mit Zinn(II) verloren ging, bekannt sein. Weil sich aber die Reaktion zur Darstellung von ungesättigtem Silicium nicht eignet (das entstehende Zinn kann nicht abgetrennt werden), wurde die Umsetzung nicht weiter verfolgt.

Ergebnis: Diphenylzinndichlorid setzt sich mit $CaSi_2$ bei $100^\circ C$ in Toluol zu Tetraphenylzinn, Zinn, Zinndichlorid, Calciumchlorid und einem braunen Reaktionsprodukt, welches mit konzentriertem Ammoniak Wasserstoff entwickelt, um.

Versuche 38-49: Umsatz von $CaSi_2$ mit Zinntetrachlorid

Ein Umsatz von $CaSi_2$ mit Zinntetrachlorid bei $100^\circ C$ erfolgt glatt zu einem dunkelbraunen Produkt. Um die Reaktion, für die ein Ablauf nach



erhofft wurde, quantitativ zu überprüfen, wurde die Umsetzung in der Versuchs-anordnung 1 durchgeführt. Zum Unterschied von der im vorangehenden Versuch 37 beschriebenen Umsetzung mit Diphenylzinndichlorid wurde hier das Reaktionsprodukt mit organischen Lösungsmitteln, in denen Zinndichlorid, zum Teil auch Calciumchlorid, löslich war, ausgewaschen. Die Analyse des Reaktionsproduktes erfolgte analog der im Versuch 37 bereits beschriebenen, nur dass in diesem Fall Zinndichlorid nicht mehr verfälschend auf den entwickelten Wasserstoff H_2/I einwirken konnte. Im einzelnen wurden folgende Versuche durchgeführt:

Tabelle 57

Versuch	Reaktionsmedium	RT [$^\circ C$]	RZ [Std.]	Waschmittel	Farbe des Reaktionspr.
38	$SnCl_4$ /Toluol	100	6.5	Aceton	dunkelbraun
39	$SnCl_4$ /Toluol	100	9.5	Dimethylformamid	braun
40	$SnCl_4$	100	6.0	Aceton	dunkelbraun

RT = Reaktionstemperatur, RZ = Reaktionszeit

Die Analysen der entstandenen Reaktionsprodukte finden sich in folgender Tabelle 58:

Tabelle 58

Versuch	Einwaage [mg]	Gesamtgehalt an		mMol Si	H_2/I [mMol]
		mMol Ca	mMol Cl^-		
38	173.5	0.59	0.20	2.96	4.3
39	120.5	0.125	0.07	2.10	3.1
40	154.8	0.14	0.35	1.43	2.96

Ist Reaktion (56) abgelaufen, so ist die Oxydationsstufe des anwesenden ungesättigten Siliciums Null, d. h. das gefundene ungesättigte Silicium muss sich zum ermittelten Wasserstoff H_2/I wie 1 : 2 verhalten:

Tabelle 59

Ver- such	aus gef. Cl^- ber. sich mMol $CaCl_2$	hieraus $CaSi_2 \rightleftharpoons$ silicidisches Si		es folgt "Si"	"Si" : H_2
38	0.10	0.49 mMol	0.98 mMol	1.98 mMol	1 : 2.17
39	0.035	0.09 mMol	0.18 mMol	1.92 mMol	1 : 1.61
40	0.17	0.00 mMol	0.00 mMol	1.43 mMol	1 : 2.07

Ergebnis:

- a) Unter den Bedingungen des Versuches 38 und 40 setzt sich anscheinend Zinn-tetrachlorid im gewünschten Sinne mit $CaSi_2$ um; denn das dunkelbraune Reaktionsprodukt zeigt annähernd das für reines Silicium geforderte Verhältnis von "Si" : H_2 = 1 : 2.
- b) Aceton als Waschmedium löst neben Zinnchlorid auch Calciumchlorid zum gröss-ten Teil aus dem Reaktionsprodukt. Dimethylformamid löst zwar Calciumchlo-rid besser als Aceton, doch eignet es sich nicht als Waschmedium; es reagiert mit dem entstehenden ungesättigten Silicium, wie das Verhältnis von "Si" : H_2 = 1 : 1.6 und eine auf Stickstoff positive qualitative Analyse lehrt.

Um zu genaueren Ergebnissen zu gelangen, wurde nun die Umsetzung in der Versuchsanordnung 2 durchgeführt, was hauptsächlich den Vorteil hatte, dass das entstehende Calciumchlorid (neben Zinndichlorid) durch ein Soxhletverfah-ren vollständig vom Reaktionsprodukt abgetrennt und quantitativ bestimmt wer-den konnte. Hierdurch war der prozentuale Umsatz zu ermitteln. Über die an-gestellten Versuche unterrichtet Tabelle 60:

Tabelle 60

Die Einwaage an CaSi_2 (Korngrösse 0,05-0,5 mm) versteht sich abzüglich des Gehaltes an freiem Silicium. RZ = Reaktionszeit.

Versuch	Einwaage [mMol]	RZ [Std.]	CaCl_2 [mMol]	H_2/I [mMol]	$\frac{\text{H}_2/\text{I}}{4} : \text{CaCl}_2$
41	2.06	1.5	0.876	3.54	1.00
42	2.02	2	1.31	5.21	1.00
43	2.01	3	1.15	4.88	1.06
44	1.88	4	1.36	-	-
45	2.13	5	1.66	6.45	0.97
46	8.44	7	6.65	-	-
47	2.09	8	1.82	6.78	0.93

Ergebnis:

a) Für den prozentualen Umsatz ergibt sich aus den Calciumchloridwerten:

Tabelle 61

Versuch	41	42	43	44	45	46	47
% Umsatz	42.6	65.2	57.4	72.4	77.9	79.0	87.1

b) Nach Reaktionsgleichung (56) muss, da pro mMol Silicium im Alkalischen 2 mMol Wasserstoff entstehen, das Verhältnis erfüllt sein: $\text{H}_2/4$ [mMol] zu CaCl_2 [mMol] = 1.00. Dies ist auch tatsächlich bei nicht zu langen Reaktionszeiten der Fall (der zu hohe Wert von Versuch 43 ist darauf zurückzuführen, dass nicht lange genug soxhletiert wurde, so dass der Calciumchlorid-Wert zu klein ausfiel). Bei Reaktionszeiten über 5 Stunden tritt allmähliche Chlorierung des ungesättigten Siliciums ein.

Nach Reaktion (56) entsteht neben Calciumchlorid auch Zinndichlorid im Verhältnis 1 : 1. Um auch diesen Reaktionsschritt zu überprüfen, wurden verschiedene Reaktionsprodukte aus CaSi_2 und Zinntetrachlorid in eine mit Argon gefüllte Glove-Box eingeführt und dort zuerst mit Benzol gewaschen, um restliches, am Hochvakuum noch nicht abkondensiertes Zinntetrachlorid zu entfer-

nen. Hierauf wurde ungefähr 20mal mit Aceton gewaschen und anschliessend das Waschaceton ausgeschleusst. Nach Entfernen des Acetons hinterblieb nun das im Reaktionsprodukt enthaltene Zinndichlorid und Calciumchlorid. Im einzelnen ergab sich:

Tabelle 62

Versuch	mMol Ca^{++}	mMol Sn^{++}	mMol Cl^-	Ca : Sn : Cl
48	4.42	4.47	17.44	1.00:1.01:3.95
49	1.03	1.08	-	1.00:1.05 -

Ergebnis:

Das Verhältnis von Ca : Sn : Cl ist 1 : 1 : 4, wie es für Reaktion (56) zu erwarten ist.

42.5 Umsatz von CaSi_2 und CaSi mit Chlorwasserstoff

425.1 Experimentelles

Die Reaktion von CaSi_2 bzw. CaSi mit gasförmigem Chlorwasserstoff wurde in einer Apparatur, wie sie Abb. 40 zeigt, durchgeführt:

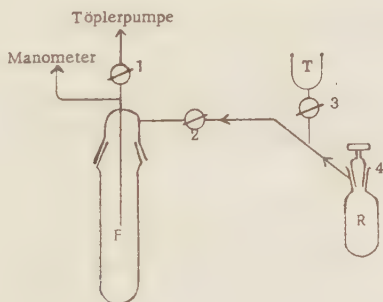


Abb. 40

Die pulverisierte Einwaage an CaSi_2 bzw. CaSi wird über Hahn 4 in das Reaktionsgefäß R gebracht, welches anschliessend über das Trichterzwischenstück T mit der Falle F, in der sich fester Chlorwasserstoff bei -180°C befindet, verbunden wird. Nach Evakuieren der gesamten Apparatur über Hahn 1 erwärmt man Falle F bei geschlossenen Hähnen 1, 3 und 4 auf -90°C (Tri, flüssige Luft), wobei

sich ein Chlorwasserstoffdampfdruck von 600-700 mm einstellt. Ist das Reaktionsgefäß R mittels eines Ölthermostaten auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht, so wird Hahn 4 geöffnet und CaSi_n kann unter Wasserstoffentwicklung (Primärwasserstoff) mit HCl reagieren. Durch gelegentliches Töplern des entstandenen Wasserstoffs (HCl wird in F eingefroren) und Wiegen des Gefäßes R kann der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit genau verfolgt werden.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes lässt man, nachdem aller Chlorwasserstoff aus F abkondensiert wurde, aus dem Trichter T Wasser oder verdünnte Natronlauge nach R fließen, wobei sich das Umsetzungsprodukt stürmisch unter Wasserstoffentwicklung (Sekundärwasserstoff) zersetzt (gegen Schluss der Zersetzung muss man etwas erwärmen). Der entstandene Wasserstoff wird getöplert. Anschliessend filtriert man das Zersetzungsprodukt ab (mit verdünnter H_2SO_4 nachwaschen, da sonst unlösliches Ca_2SiO_4 zurückbleibt), wobei sich im Filtrat das gebildete Calciumchlorid und das Chlorid, welches sich bei der Hydrolyse der im Reaktionsprodukt eventuell anwesenden Si-Cl -Bindungen gebildet hat, vorfinden.

425.2 Versuchsteil

Versuche 50-59: Umsatz von CaSi_2 mit Chlorwasserstoff

Setzt man in der oben beschriebenen Weise CaSi_2 mit Chlorwasserstoff bei steigender Temperatur jeweils 1 Stunde lang um, so erkennt man, dass ein Umsatz für ein Produkt mit der Korngrösse 0.05-0.5 mm erst oberhalb 120°C eintritt. Der während einer Stunde entwickelte Wasserstoff beträgt hierbei:

Tabelle 63

Versuch	Temperatur	von 2 mMol CaSi_2 in 1 Std. entwickelte mMol H_2
50	120°C	0.000
51	140°C	0.120
52	150°C	0.375

Der Umsatz bei 150°C (Versuch 52) wurde weiter quantitativ in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt (Tabelle 64). Nach 15 Stunden Reaktionsdauer hatte sich ein schwarzbraunes Reaktionsprodukt gebildet.

Tabelle 64

Einwaage 197.8 mg CaSi_2 , also abzüglich 1.5% freien Siliciums 2.03 mMol.

Umsetzungsdauer [Std.]	1	3	7	11	15
mMol H_2	0.375	0.765	1.33	1.69	1.90
mg Gewichtszunahme	26.8	-	97.9	-	136.5
⇌ mMol Cl_2	0.375	-	1.38	-	1.92

Wie man sieht, nimmt das Reaktionsprodukt pro x mMol entwickelten Wasserstoffs genau um x mMol Chlor an Gewicht zu. Eine Reaktion des Umsetzungsproduktes mit Chlorwasserstoff unter Anlagerung ist damit ausgeschlossen, wenn man der Reaktion die Gleichung



zu Grunde legt. Die quantitative Analyse des Reaktionsproduktes ergab (Zersetzung mit Wasser):

Tabelle 65

H_2 (sekundär)	H_2 (primär) : H_2 (sekundär)	mMol Ca^{++}	mMol Cl^-
7.55 mMol	1 : 3.98	1.97	2 · 1.95

Die Analyse zeigt eindeutig, dass Reaktion (33) abläuft.

CaSi_2 setzt sich indes bei 150°C noch relativ langsam mit Chlorwasserstoff um. Bei höheren Temperaturen war ein wesentlich schnellerer Umsatz zu erwarten. Nun ist bekannt, dass bei einer Reaktionstemperatur von 200°C als Reaktionsprodukte hauptsächlich feste Siliciumsubchloride gebildet werden⁸⁾. Die Temperatur, bei der reines ungesättigtes Silicium entsteht, muss demnach < 200°C sein. Über die genauen Verhältnisse unterrichtet Tabelle 66 (S. 122).

Tabelle 66

Versuch	53	54	55	56
mg Einwaage	197.4	196.6	198.0	197.0
$\triangleq$ mMol reines CaSi_2	2.03	2.01	2.03	2.02
Reaktionstemperatur	200°C	190°C	180°C	180°C
Umsetzungsdauer [Std.]	mMol entwickelter H_2 (mMol Gewichtszunahme an Cl_2)			
0.5	1.39	-	-	-
1.0	-	1.35	1.05	1.05
1.5	1.80	-	-	-
2.0	-	-	1.28	-
3.0	1.98	-	-	1.53
3.5	-	1.80 (1.85)	-	-
4.5	2.13 (2.13)	-	-	-
5.0	-	-	1.70	-
5.5	-	1.94	-	-
6.0	2.26	-	-	1.82
7.0	-	-	1.85	-
7.5	-	2.02	-	-
8.0	2.33 (2.35)	-	-	-
9.0	-	-	-	1.97
10.0	2.38 (2.41)	-	-	-
11.5	-	2.13 (2.22)	-	-
12.0	-	-	1.99	2.00
15.0	-	-	2.04	2.04 (2.04)
18.0	-	-	2.05 (2.02)	-

Korngrösse von CaSi_2 : 0.05-0.5 mm

Die Analysen des Reaktionsproduktes ergaben im Falle des Versuches 53 und 55 (Zersetzung mit Natronlauge, Tabelle 67):

Tabelle 67

	Versuch 53	Versuch 55
mMol H ₂ (sekundär)	7.50	8.10
H ₂ (primär) : H ₂ (sekundär)	1 : 3.15	1 : 3.95
Gesamtwasserstoff	9.98	10.15
≙ % Umsatz	98.5	100
mMol Cl ⁻	2·2.47	2·2.06
mMol Ca ⁺⁺	-	2.00

Ergebnis:

- Der Umsatz von Chlorwasserstoff mit CaSi₂ verläuft 100proz.
- Pro x mMol entwickelter Wasserstoff treten x mMol Cl₂ in das Reaktionsprodukt ein, d.h. in dem Temperaturintervall von 180°C bis 200°C reagiert CaSi₂ mit HCl ohne Bildung flüchtiger Chlorsilane.
- Die Ergebnisse von F. SPERR⁸⁾, der CaSi₂ mit Chlorwasserstoff bei 200°C umsetzte, werden bestätigt. Als Endprodukt entsteht ein teilweise chloriertes Silicium. Die mittlere Oxydationsstufe dieses Siliciums im Reaktionsprodukt berechnet sich nach Gleichung (21) zu:

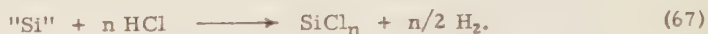
$$\text{Ox}_{\text{Si}} = \frac{4 \cdot 2.38 - 7.50}{2.38 + 7.50} = 0.204.$$

Weiterhin erkennt man, dass auch bei einer Reaktionstemperatur von 190°C noch eine teilweise Chlorierung des entstehenden ungesättigten Siliciums eintritt. Die Oxydationsstufe des Siliciums berechnet sich diesmal zu 0.104.

- Bei 180°C verläuft die Reaktion von CaSi₂ mit Chlorwasserstoff unter ausschliesslicher Bildung von ungesättigtem Silicium gemäss Reaktion (33). Nach ungefähr 12 Stunden ist hierbei die Umsetzung zu 100% beendet. Auch nach weiterer 6stündiger Einwirkungsdauer von Chlorwasserstoff (Versuch 55) entsteht praktisch kein Wasserstoff mehr.

Nun hat sich ergeben (Versuche 69-72), dass das entstehende ungesättigte Silicium unterhalb 200°C noch nicht mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Siliciumsubchloriden reagiert. Es muss daher angenommen werden, dass bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf CaSi₂ bei 200°C deshalb ein Subchlorid entsteht, weil während der Reaktion zum Teil eine lokale Überhitzung auftritt.

Im Zentrum dieser "überwarmen" Zone reagiert dann Chlorwasserstoff mit dem gebildeten Silicium nach:



Einen Beweis für diese Hypothese bilden 3 Versuche (Versuche 57-59), bei denen ein CaSi_2 -Präparat von besonders feiner bzw. grober Korngrösse zur Anwendung gelangte (Tabelle 68).

Tabelle 68

Versuch	57	58	59
Einwaage [mg]	197.8	197.5	197.5
$\triangleq$ mMol CaSi_2	2.03	2.03	2.03
Reaktionstemperatur	160°C	180°C	erst 180° dann 190° (Trennstrich)
Korngrösse [mm]	< 0.1	< 0.1	0.1-1.0
Umsetzungsdauer [Std.]	mMol H_2 (mMol Gewichtszunahme an Cl_2)		
1.0	0.835 (0.818)	1.27	-
1.5	1.17 (1.16)	-	-
2.5	1.61 (1.60)	-	-
3.5	1.89 (1.91)	-	-
4.0	-	2.01	0.780
5.0	2.03	-	-
6.0	2.06 (2.04)	-	-
7.0	-	2.22	-
8.0	-	-	1.02 $\uparrow$ 180°C
9.0	-	2.26	-
12.0	-	2.33	-
15.0	-	2.38	-
19.0	-	2.38 (2.44)	-
20.0	-	-	1.635 $\downarrow$
29.0	-	-	1.845 190°C
31.0	-	-	1.890
35.0	-	-	1.935
45.0	-	-	1.980

Ergebnis:

- a) Je feiner die Korngrösse des Ausgangsmaterials, desto schneller verläuft die Reaktion, d.h. bei desto niedrigerer Temperatur ist die Umsetzung durchführbar.

- b) Hat das Ausgangsmaterial eine Korngrösse < 0.1 mm, so tritt bei 180°C bereits teilweise Chlorierung des ungesättigten Siliciums ein. Die Oxydationsstufe des Siliciums beträgt in diesem Falle des Versuchs 58:

$$\text{Ox}_{\text{Si}} = \frac{2 (\text{mMol H}_2 - \text{mMol CaSi}_2)}{\text{mMol CaSi}_2} = 0.35.$$

Versuche 60-65: Umsatz von CaSi mit Chlorwasserstoff

Setzt man CaSi mit Chlorwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen um, so erkennt man, dass für ein Ausgangsmaterial der Korngrösse $0.05-0.5$ mm ein messbarer Umsatz erst oberhalb von 110°C eintritt (Tabelle 69);

Tabelle 69

Versuch	Reaktions- temperatur	Reaktionszeit [Std.]	1	1.5	2.0	3.0	4.0
60	130°C	mMol Gewichtszunahme an Cl_2	0.174	-	0.245	-	0.313
			0.190	-	0.255	-	0.330
61	110°C	mMol H_2	0.000	-	-	-	-
62	120°C		0.040	-	-	-	-
63	140°C		0.267	-	0.330	-	-
64	150°C		0.390	-	-	0.520	0.560

Einwaage: Jeweils 1 mMol CaSi [†])

Um den ganzen während der Reaktion entwickelten Wasserstoff zeitlich zu verfolgen, wurde der Versuch 64 bei 150°C auf 26 Std. Reaktionsdauer ausgedehnt (Tabelle 70);

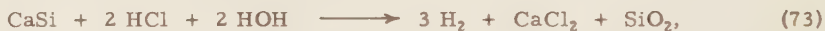
[†]) Bei Versuch 64 Einwaage von 3 mMol CaSi (s. Tabelle 70); der besseren Vergleichbarkeit halber sind aber die Wasserstoffwerte auch hier auf eine Einwaage von 1 mMol CaSi bezogen.

Tabelle 70

Umsetzungsdauer [Std.]	0.5	1.0	3.0	4.0	7.0	10	13	19	24	26
H ₂ (primär) mMol	0.990	1.17	1.56	1.68	1.98	2.23	2.44	2.76	2.92	2.97
H ₂ (sekundär) mMol										4.75
Gesamtwasserstoff mMol										7.72
mg Cl ⁻										184.5
μ mMol Cl ⁻										5.20

Einwaage 196.8 mg = 2.99 mMol CaSi.

Da ein mMol CaSi insgesamt 3 mMol Wasserstoff bei der vollständigen Zersetzung in Calciumchlorid und Kieselsäure liefert:



berechnet sich der Umsatz zu 86.0%, d.h. statt der geforderten 2.99 mMol haben sich nur 2.58 mMol CaSi mit Chlorwasserstoff umgesetzt. Da aber 2.97 mMol Primärwasserstoff entwickelt worden sind, muss die Differenz von 2.97-2.58 = 0.39 mMol Wasserstoff einer Chlorierung des entstandenen ungesättigten Siliciums durch Chlorwasserstoff entstammen.

Bei einem Umsatz von 2.58 mMol CaSi müssen sich 2.58 mMol Calciumchlorid gebildet haben. Das Reaktionsprodukt muss also mindestens 5.16 mMol Chlorid enthalten. Nun wurden insgesamt nur 5.20 mMol Chlorid gefunden, d.h. das Reaktionsprodukt besteht neben Calciumchlorid und nicht umgesetztem CaSi nur aus reinem ungesättigtem Silicium. Zur Erklärung der primär zusätzlich entstandenen 0.39 mMol Wasserstoff muss man demnach annehmen, dass diese zwar während der Chlorierung des Siliciums entstanden sind, die Chlorierung aber nur zu flüchtigen Chlorsilanen SiCl₄ bzw. HSiCl₃ führt, welche aus dem Reaktionsprodukt abkondensieren.

Über den Zusammenhang zwischen entwickeltem Primärwasserstoff und der beobachteten Gewichtszunahme unterrichtet folgender Versuch 65 (zu beachten ist,

dass dieser Versuch nur qualitativ mit obigem Versuch 64 verglichen werden darf, da während der Versuchsführung die Reaktionstemperatur mehrmals geändert wurde);

Tabelle 71

Reaktionszeit [Std]	1.0	2.0	4.0	5.5	6.5	8.5	9.5
mMol H_2	0.525	0.585	0.685	0.860	0.960	1.11	1.19
mg Gewichtszunahme	9.8	13.0	18.9	32.0	37.8	48.1	52.5
Δ mMol Cl_2	0.138	0.183	0.266	0.450	0.532	0.677	0.740

Abbildung 41 zeigt eine graphische Aufzeichnung dieser Werte:

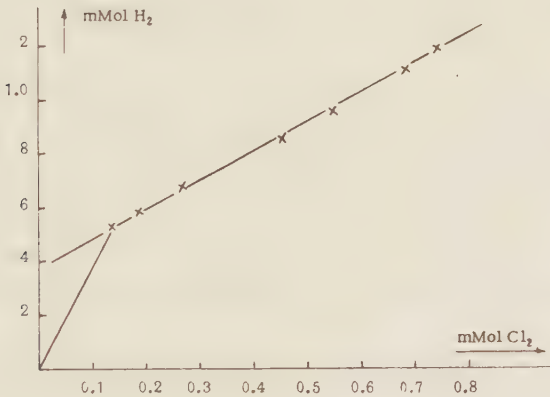


Abb. 41 Umsatz von $CaSi$ mit HCl

Wie man daraus eindeutig ersieht, hält die Gewichtszunahme nur am Anfang der Reaktion nicht mit der Wasserstoffentwicklung Schritt. Während des Hauptteils der Reaktion entsteht annähernd, wie zu fordern, bei 1 mMol Gewichtszunahme an Cl_2 1 mMol H_2 (Abb. 42):

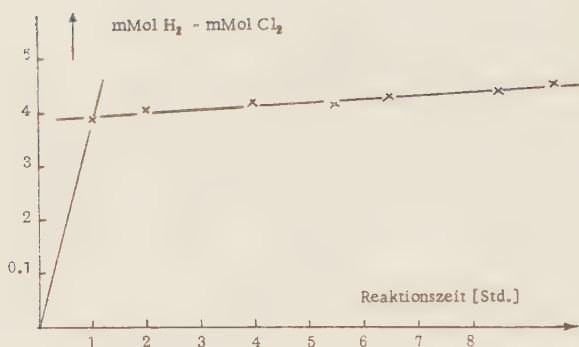
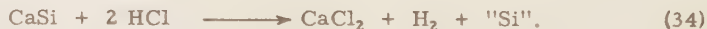


Abb. 42 Umsatz von CaSi mit HCl

Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, dass die Chlorierung des ungesättigten Siliciums, die am Beginn der Umsetzung eintritt, auf eine durch zu heftige Reaktion bedingte lokale Überhitzung des Reaktionsproduktes zurückzuführen ist. Will man die Bildung von flüchtigen Chlorsilanen, die im übrigen überhaupt nicht stört, unterbinden, so muss man eventuell eine niedrigere Reaktionstemperatur wählen (Versuch 60), oder man verwendet ein Ausgangsmaterial mit gröberer Korngrösse.

Ergebnis:

CaSi setzt sich mit Chlorwasserstoff bei 150°C zu Calciumchlorid und ungesättigtem Silicium um:



Zu Beginn der Reaktion wird hierbei teilweise das Silicium zu flüchtigen Chlorsilanen abgebaut.

42.6 Chemische Eigenschaften des ungesättigten Siliciums

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden alle in der in Kapitel 42.5.1 beschriebenen und aufgezeichneten Apparatur (Abb. 40) durchgeführt. Zuerst wurde eine bestimmte Menge an CaSi₂ im Reaktionsgefäss R zu ungesättigtem

Silicium umgesetzt (wenn nicht anders angegeben, entstammt das "Si" der Reaktion aus CaSi_2 mit HCl). Das Reaktionsprodukt konnte man dann weiter zur Reaktion bringen, indem man aus dem Trichter T die gewünschten Reaktionspartner zutropfen (Laugen, Salzsäure) oder aus Falle F Gase nach R strömen liess (Chlorwasserstoff, Chlor, Luft).

Versuch 66: Umsatz von ungesättigtem Silicium mit wässrig-alkoholischer Salzsäure

Gibt man zu ungesättigtem Silicium einige ml eines Gemisches aus 1 Raumteil konzentrierter Salzsäure, 5.5 Raumteilen Wasser und 30 Raumteilen Äthanol, so erfolgt eine anfängliche Wasserstoffentwicklung (H_2/I), die jedoch bald zum Stillstand kommt. Hierbei hat sich das Reaktionsprodukt etwas in der Farbe aufgehellt. Anschliessend zieht man das Reaktionsmedium möglichst vollständig ab und wiegt das Reaktionsgefäss R. Es folgt eine Zersetzung mit Natronlauge (H_2/II). Über die quantitativen Verhältnisse unterrichtet folgende Tabelle 72:

Tabelle 72

Einwaage	mMol H_2/I	Gewichtszunahme	mMol H_2/II	mMol Cl^-
4.0 mMol Si 2.0 mMol CaCl_2	0.870	39.5 mg	7.08	4.175

Wie man sieht, ist die Forderung auf 8 mMol Gesamtwasserstoff einigermaßen erfüllt (es entstanden 7.95 mMol). Die Gewichtszunahme von 39.5 mg entspricht einer Besetzung des Siliciums mit Chlor (0.175 mMol Chlorid) bzw. mit Hydroxylgruppen, wie eine einfache Berechnung zeigt: 0.175 mMol Cl^- entsprechen 12.4 mg Chlorid. Bei ihrer Bindung an Silicium werden $0.175 : 2 = 0.087$ mMol Wasserstoff frei. Es bleiben somit $0.870 - 0.087 = 0.783$ mMol Wasserstoff, denen $2 \cdot 0.783 = 1.566$ mMol OH-Gruppen (= 26.6 mg) entsprechen. Das Gewicht hat demnach theoretisch um $12.4 + 26.6 = 39.0$ mg zugenommen. Gefunden wurden 39.5 mg.

Ergebnis:

Ungesättigtes Silicium reagiert mit wässrig-alkoholischer Salzsäure unter teilweiser Oxydation nach:



Die mittlere Oxydationsstufe des Siliciums beträgt in unserem Falle:

$$\text{Ox}_{\text{Si}} = \frac{2 \cdot \text{mMol H}_2/\text{l}}{\text{mMol Si}} = 0.435.$$

Versuch 67, 68: Umsatz von ungesättigtem Silicium mit Luftsauerstoff

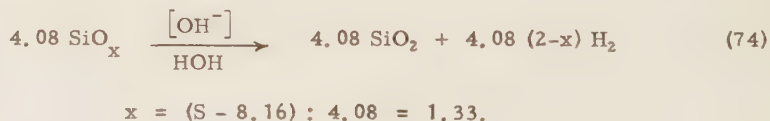
Setzt man das ungesättigte Silicium, welches man zuvor aus CaSi_2 und Chlorwasserstoff bei 180°C dargestellt hat, der trockenen Luft aus, so erfolgt nur eine äusserst langsame Gewichtszunahme. Erwärmt man jedoch auf 130°C , so wird Sauerstoff in annehmbarer Geschwindigkeit vom Silicium aufgenommen, wobei sich nach einigen Stunden die Farbe des Reaktionsproduktes von Schwarzbraun nach Braun aufgehellt hat. Quantitativ ergab der Versuch 67:

Tabelle 73

Einwaage an CaSi_2	Darstellung von "Si"		ΔG		$\text{H}_2(\text{sekundär})$
	$\text{H}_2(\text{primär})$ mMol	ΔG	2 Tage/ZT + 17 Std./130°C		
195.6 mg $\hat{=} 2.04 \text{ mMol}$	2.04	157.5 mg	8.9 mg	$\approx 90 \text{ mg}$	2.745 mMol

G = Gewichtszunahme ZT = Zimmertemperatur

Aus dem Sekundärwasserstoff S lässt sich die Summenformel des entstandenen Siliciumsuboxides berechnen:



Es hat sich demnach das Suboxid $\text{SiO}_{1.33}$ gebildet.

Lässt man Luft auf das ungesättigte Silicium, welches man zuvor aus CaSi_2 und Zinntetrachlorid bei 100°C gewonnen hat, einwirken, so erfolgt bereits bei Zimmertemperatur eine Gewichtszunahme, die nach ungefähr 2 Tagen zum Stillstand kommt (Versuch 68). Es hat sich ein hellgelborange-farbenes Produkt gebildet:

Tabelle 74

Einwaage an CaSi_2 /"Si"	Δ CaSi_2 und	"Si"	ΔG nach 2 Tagen
190 mg	48 mg	142 mg 5,07 mMol	73 mg 4,56 mMol

ΔG = Gewichtszunahme

Der Gewichtszunahme entspricht die Bildung eines Oxides $\text{SiO}_{0,91}$.

Ergebnis:

Ungesättigtes Silicium reagiert mit Luftsauerstoff im Vergleich zu Diamant-silicium schon bei relativ niedrigen Temperaturen zu Siliciumsuboxiden. Dabei reagiert das Silicium aus der Reaktion von CaSi_2 mit Zinntetrachlorid schneller als das Silicium aus der Umsetzung von CaSi_2 mit Chlorwasserstoff

Versuche 69-72: Umsatz von ungesättigtem Silicium mit Chlorwasserstoff

Lässt man Chlorwasserstoff auf ungesättigtes Silicium einwirken, so beobachtet man oberhalb von 200°C das Eintreten einer langsamen Wasserstoffentwicklung. Quantitativ ergab sich hierbei:

Tabelle 75

Versuch	Darstellung von "Si"			Umsatz von "Si"	
	Einwaage an CaSi_2	RT	mMol "Si"	RT	mMol H_2 nach 1 Std.
69	199,9 mg	180°C	4,10	210°C	0,206
70	196,6 mg	190°C	4,02	220°C	0,210
71	198,7 mg	170°C	4,08	230°C	0,404
72	197,0 mg	180°C	4,04	240°C	0,170

Korngrösse des eingesetzten CaSi_2 : 0,05-0,5 mm; RT = Reaktionstemperatur

Wie man sieht, erhält man in der ersten Stunde mit steigender Reaktionstemperatur in völlig unregelmässiger Weise zum Teil mehr oder weniger Wasserstoff. Es scheint so, als ob die Reaktion stark durch irgendwelche Faktoren (z.B. Katalysatoren), die nicht bekannt sind, beeinflussbar wäre.

Der weitere Verlauf der Wasserstoffentwicklung ergab folgendes Bild (Tabelle 76):

Tabelle 76

Versuch	71			72		
Reaktionszeit [Std.]	RT	mMol H ₂	mg ΔG	RT	mMol H ₂	mg ΔG
1	230°C	0.404	-	240°C	0.170	-
2		0.535	-		0.265	10.2
3		0.630	27.3		-	-
4		-	-		0.475	-
6		0.935	-		0.595	6.5
9.5		1.30	16.6		-	-
10.5	270°C	1.42	-	240°C	-	-
12.0		-	-		0.730	7.7
12.5		1.62	-		-	-
14.5		1.73	12.7		-	-
16.5		1.79	-		-	-
17.0		-	-		0.835	5.5
20.5		1.85	3.6		-	-
24.0		-	-		0.895	1.3
25.5		-	-	270°C	1.03	-1.2
30.5		-	-		1.40	-16.5
38.5		-	-		1.55	-18.3
41.5		-	-		1.58	-15.7

RT = Reaktionstemperatur ΔG = Gewichtszunahme

Mit zunehmender Wasserstoffentwicklung nimmt das Gewicht des Reaktionsproduktes zum Teil sogar ab, d. h. das ungesättigte Silicium reagiert mit Chlorwasserstoff unter Bildung flüchtiger Chlorsilane. Im Laufe der Reaktion wechselt die Farbe des anfangs schwarzbraunen Siliciums nach Rotbraun, also einer für Siliciumsubchloride charakteristischen Färbung. Über die Analyse der erhaltenen Subchloride unterrichtet folgende Tabelle 77:

Tabelle 77

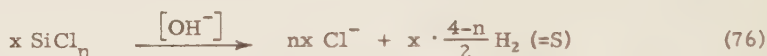
Versuch	69	70	71	72
Einwaage CaSi_2 [mg]	199.9	196.6	198.7	197.8
△ reines CaSi_2 [mg]	196.9	193.6	195.7	194.0
= mMol CaSi_2	2.05	2.01	2.04	2.02
Darst. von "Si" bei	180°C	190°C	170°C	180°C
1) mMol H_2	2.00	2.13	2.00	2.04
2) Gewichtszunahme	147.0 mg	157.6 mg	141.3 mg	153.0 mg
Darst. von SiCl_n bei 270° x Std, lang	7 Std.	18.5 Std.	20.5 Std.	41.5 Std.
1) mMol H_2	1.61	2.03	1.85	1.58
2) Gewichtszunahme	29.7 mg	-	3.6 mg	-15.7 mg
alk. Hydrolyse von SiCl_n				
1) mMol H_2	6.35	5.80	5.30	-
2) mg Cl^-	196.8	179.0	175.0	162.7
= mMol	5.54	5.06	4.94	4.58
Gesamtwasserstoff	9.96	9.96	9.15	-
Gesamtgewichtszunahme	373.6 mg	-	340.6 mg	331.3 mg

Im Zuge der Oxydation der Verbindung CaSi_2 zu Calciumchlorid und Kieselsäure werden pro mMol 5 mMol Gesamtwasserstoff frei. Erhält man weniger als 5 mMol Wasserstoff, so haben sich flüchtige, nicht vollständig oxydativ abgebaute Chlorsilane gebildet ($\text{H}_n\text{Si}_m\text{Cl}_p$), die sich der alkalischen Zersetzung des Reaktionsproduktes entzogen haben. Wie nun F. SPERR⁸⁾ quantitativ nachgewiesen hat, entstehen bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf CaSi_2 bei 235°C hauptsächlich SiCl_4 und HSiCl_3 , wobei HSiCl_3 jene gesuchte Verbindung ist. Da in den Versuchen 69-72 nicht der volle zu erwartende Gesamtwasserstoff erhalten werden konnte, ist demnach (neben SiCl_4) jeweils HSiCl_3 entstanden und zwar pro mMol fehlenden Wasserstoffs 1 mMol HSiCl_3 :

Tabelle 78

Versuch	69	70	71
Gesamt-H ₂ ber.	10,25	10,05	10,20
Gesamt-H ₂ gef.	9,96	9,96	9,15
fehlender H ₂ [mMol] Δ mMol HSiCl ₃	0,29	0,09	1,05

Zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Reaktionsproduktes SiCl_n sind zwei Wege der Berechnung möglich, wenn man folgende zwei Gleichungen beachtet:



(a = mMol ungesättigtes Silicium, x = mMol Silicium im rotbraunen Reaktionsprodukt, S = Sekundärwasserstoff, G = Gesamtgewicht, b = mMol Cl⁻ im Reaktionsprodukt = a + nx)

$$\begin{aligned} 1. \text{ Berechnung: } x &= (\text{mg G} - \text{mg Ca} - \text{mg Cl}^-)/28 \\ &= (G - 20a - 35,5b):28 \end{aligned} \quad (77)$$

$$2. \text{ Berechnung: } S = x \cdot \frac{4-n}{2} \quad x = (2S + b - a):4 \quad (78)$$

Im einzelnen ergibt sich nun für x:

Tabelle 79

Versuch	69	70	71	72
x (1. Berechng.)	3,39	-	3,00	3,14
x (2. Berechng.)	3,53	3,16	2,87	-
x (Mittelwert)	3,46	3,16	2,94	3,14

Ergebnis:

Chlorwasserstoff reagiert mit ungesättigtem Silicium oberhalb 200°C zu Siliciumsubchloriden, Siliciumtetrachlorid und Silicochloroform. Die Zusammensetzung des Subchlorides variiert stark. So wurde gefunden:

Tabelle 80

Versuch	69	70	71	72
SiCl_n	$\text{SiCl}_{0.391}$	$\text{SiCl}_{0.329}$	$\text{SiCl}_{0.292}$	$\text{SiCl}_{0.172}$

Versuche 73, 74: Umsatz von ungesättigtem Silicium mit Chlor

Chlor setzt sich bereits bei Temperaturen um 50°C mit dem aktiven Silicium um, wobei rotbraune Siliciumsubchloride entstehen. Quantitativ konnte folgendes ermittelt werden (Versuch 73, Tabelle 81):

Tabelle 81

Versuch	Darstellung von "Si"		Umsatz von "Si"			H_2 (sekundär) mMol	Cl^- mMol
	Einwaage an CaSi_2	"Si"	Druck	RT °C	RZ Std.		
73	197.5 mg	4.06 mMol	500 mm	70	32	4.725	6.09
74	205.0 mg	4.30 mMol	20 at	64	41	2.895	7.93

RT = Reaktionstemperatur, RZ = Reaktionszeit

Das Reaktionsprodukt besteht aus $x \text{ SiCl}_n$. x berechnet sich wie in den vorangehenden Versuchen 69-72 nach der Gleichung (78) zu:

$$x = (2 \cdot 4.725 + 6.09 - 4.06) : 4 = 2.87.$$

Für $x \text{ SiCl}_n$ ergibt sich demnach $2.87 \text{ SiCl}_{0.715}$. 1.19 mMol Silicium ist während des Versuchs als flüchtiges Chlorsilan abkondensiert.

Um die Chlorierungsstufe des Siliciums im anfallenden Reaktionsprodukt zu erhöhen, ohne zu grossen Verlust an flüchtigen Chlorsilanen, wurde im Versuch 74 unter 20 at Druck bei 64°C (siedendes Methanol) gearbeitet. Das Reaktionsgefäss R der Apparatur (Abb. 40) war bei diesem Versuch ein Bombenrohr.

Über die quantitativen Verhältnisse der Reaktion unterrichtet Tabelle 81. Hier-
nach ergibt sich für x:

$$x = (2 \cdot 2.895 + 7.93 - 4.30) : 4 = 2.35.$$

Für $x \text{ SiCl}_n$ ergibt sich demnach $2.35 \text{ SiCl}_{1.54}$. 1.95 mMol Silicium ist als flüch-
tiges Chlorsilan abkondensiert.

Ergebnis:

Chlor reagiert mit ungesättigtem Silicium zu Siliciumsubchloriden und flüchti-
gen Chlorsilanen. Je grösser n in der gebildeten Verbindung SiCl_n , desto grösser
ist auch der Anteil an flüchtigen Chlorsilanen.

5.

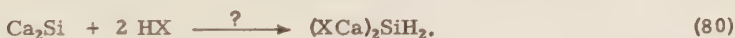
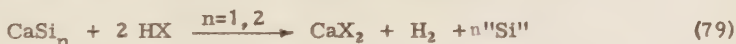
Zusammenfassung

5.1 Darstellung der Silicide des Calciums

Entgegen den Angaben der Literatur lassen sich alle Silicide des Calciums - CaSi_2 , CaSi und Ca_2Si - durch Zusammenschmelzen der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis bei Temperaturen $>1000^\circ\text{C}$ gewinnen. Zu beachten ist hierbei nur, dass Calciummonosilicid CaSi bei Temperaturen unterhalb 1000°C instabil ist, so dass man zu seiner Darstellung die Schmelze von Calcium und Silicium abschrecken muss, um in den metastabilen Bereich zu gelangen. Die Verbindungen CaSi_2 und Ca_2Si sind unterhalb 1000°C stabil. Man kann daher CaSi_2 durch Tempern bei Temperaturen um 1000°C in schöner kristalliner Form erhalten.

5.2 Eigenschaften der Silicide des Calciums

Mit Hilfe des K_α -Röntgenemissionsspektrums konnte bewiesen werden, dass die Verbindungen CaSi_2 und CaSi legierungsartigen Aufbau, das Silicid Ca_2Si dagegen salzartigen Charakter besitzt. Dementsprechend reagieren erstere Silicide mit Säuren HX unter Oxydation, letzteres unter Hydrolyse:



(Gleichung (80) wurde in Analogie zur sauren Zersetzung von Mg_2Si aufgestellt, die nach R. SCHWARZ ⁴⁸⁾ in dieser Weise verlaufen soll). Als Säure HX wurde hierbei durchwegs HCl verwendet.

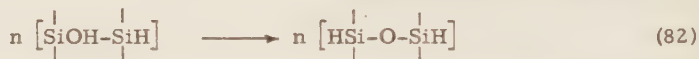
Im Zuge der Reaktion (79) erhält man als Primärprodukt quasi in statu nascendi ein äusserst reaktionsfähiges Silicium, welches, wenn protonenaktive Lösungsmittelmoleküle HY ($\text{Y} = \text{OH}, \text{OR}$) anwesend sind, diese Moleküle HY anlagert:



Das intermediär auftretende ungesättigte Silicium verhält sich dabei im Falle von $n = 2$ so, als würde Silicographit, im Falle von $n = 1$, als würden Siliciumketten vorliegen:



Ist Y = OH, so tritt anschliessend an die Anlagerung eine Umlagerung ein:



Die nach Reaktion (81a) und (81b) gebildeten Si-H-Bindungen reagieren in vielen Fällen (insbesondere oberhalb Zimmertemperatur) weiter mit HX, HY (= HZ) unter Wasserstoffentwicklung:



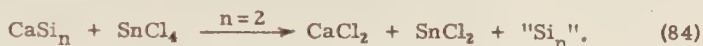
Es konnten folgende in Tabelle 82 aufgeführte Reaktionsprodukte des CaSi_2 ($n = 2$) und CaSi ($n = 1$) isoliert werden:

Tabelle 82

Reaktionsbedingung	n	X (mMol/Si _n)	Y (mMol/Si _n)	Verbindung
konz. HCl, 20°C	2	0.184 (Cl)	1.00 (OH)	[Si ₆ O ₃] H _{5.45} Cl _{0.55}
HCl, C ₄ H ₉ OH, 100°C	2	-	1.00 (OH) 1.00 (OC ₄ H ₉)	[Si ₆ O ₃] H ₃ (OC ₄ H ₉) ₃
HCl, Si(OCH ₃) ₄ 100°C	2	-	1.00 (OCH ₃) 1.00 (-O _{1/2} -)	[Si ₆] O _{1.5} (OCH ₃) ₃
HCl, HOH, ROH 20°C	1	-	1.78 (OH)	[SiO] H _{1.22} OH _{0.78}
HCl, Si(OC ₂ H ₅) ₄ 140°C	1	-	1.06 (OC ₂ H ₅)	[Si] H _{0.044} (OC ₂ H ₅) _{1.06}
HCl, 150°C	1	-	-	"Si"
HCl, 180°C	2	-	-	"Si"

5.3 Darstellung und Eigenschaften einer neuen Modifikation des Siliciums

Verzichtet man bei Reaktion (79) auf ein Lösungsmittel und setzt CaSi_n mit gasförmigem Chlorwasserstoff alleine um, so kann das reaktionsfähige Silicium abgefangen werden. Auch wenn Zinntetrachlorid statt Chlorwasserstoff verwendet wird, entsteht Silicium der Oxydationsstufe Null:



Mit Hilfe des $\text{K}\alpha$ -Röntgenemissionsspektrums konnte gezeigt werden, dass das ungesättigte Silicium eine neue, sich vom Diamantsilicium unterscheidende Modifikation darstellt. Sowohl im Falle der Darstellung aus CaSi_n und Chlorwasserstoff als auch aus CaSi_n und Zinntetrachlorid fällt das Silicium in der gleichen Modifikation an. Das in statu nascendi nach Reaktion (79) in Form von Silicographit ($n = 2$) bzw. Siliciumketten ($n = 1$) anfallende reaktionsfähige Silicium muss sich demnach in eine einheitliche, energetisch begünstigte Silicium-Modifikation umwandeln. Aus den vielen Möglichkeiten der Konstitution der neuen Modifikation konnte eine Struktur mit kettenförmiger Anordnung der Siliciumatome wahrscheinlich gemacht werden.

Die neue Modifikation des Siliciums ist sehr reaktiv. Sie reagiert mit Basen (selbst Wasser) rasch unter Wasserstoffentwicklung zu Kieselsäure, mit Sauerstoff zu Siliciumsuboxiden und mit Chlor bei 60°C - 70°C zu Siliciumsubchloriden. Weniger reaktionsfähig zeigt sich das ungesättigte Silicium gegen Säuren. Mit gasförmigem Chlorwasserstoff tritt erst oberhalb von 200°C Reaktion unter Oxydation des Siliciums ein.

Literaturverzeichnis

- 1) W. HEMPEL und v. HAASY, Z.anorg.Ch. 23, 32 (1900).
- 2) H. MOISSAN und F. SIEMENS, B 37, 2540 (1904).
- 3) W. MANCHOT und H. FUNK, Z.anorg.Ch. 120, 277 (1922).
- 4) W. MANCHOT und H. FUNK, Z.anorg.Ch. 222, 22 (1922).
- 5) W. MANCHOT und H. FUNK, B 63, 1441 (1930).
- 6) W. MANCHOT, Z.anorg.Ch. 124, 333 (1922).
- 7) H. KAUTSKY und L. HAASE, B 86, 1226 (1953).
- 8) E. WIBERG und F. SPERR, Diplomarbeit, München 1954.
- 9) W. KLEMM und M. STRUCK, Z.anorg.Ch. 278, 117 (1955).
- 10) E. HOHMANN, Z.anorg.Ch. 257, 113 (1948).
- 11) L. WÖHLER und O. SCHLIEPHAKE, Z.anorg. 151, 11 (1926).
- 12) W. KLEMM und H. WESTLINNING, Z.anorg.Ch. 245, 365 (1940).
- 13) L. WÖHLER und O. SCHLIEPHAKE, Z.anorg.Ch. 151, 1 (1926).
- 14) L. WÖHLER und W. SCHUFF, Z.anorg.Ch. 209, 33 (1932).
- 15) F. WÖHLER, Liebigs Ann. 127, 256 (1863).
- 16) De CHALMOT, Ann.Ch. J. 18, 319 (1896).
- 17) M. JAKOBS, British Assoc. 699 (1900).
- 18) H. MOISSAN und W. DILTHEY, C.r. 134, 503 (1902).
- 19) L. HACKSPILL, Bull.soc.ch. (4) 3, 619 (1908),
- 20) Le CHATELIER, Bull.soc.ch. 17, 793 (1897).
- 21) O. HÖNIGSCHMID, Monatshefte 30, 497 (1909).
- 22) A. KOLB und R. FORMHALS, Z.anorg.Ch. 64, 342 (1909).
- 23) L. WÖHLER und F. MÜLLER, Z.anorg.Ch. 120, 49 (1922).
- 24) V. LOUIS und H.H. FRANCK, Z.anorg.Ch. 242, 117 (1939).
- 25) H. BÖHM und O. HASSEL, Z.anorg.Ch. 160, 152 (1927).
- 26) E. HELLNER, Z.anorg.Ch. 261, 226 (1950).
- 27) P. ECKERLIN und E. WÖLFEL, Z.anorg.Ch. 280, 321 (1955).
- 29) R.S. BUSK, J. Metals 2, 1460 (1950).
- 30) E. BUSMANN, Naturwissenschaften 47, 82 (1960).
- 31) H. HARTMANN und R. SCHNEIDER, Z.anorg.Ch. 180, 275 (1929).
- 32) E. WIBERG und J.v. BONIN, Diplomarbeit, München 1957.
- 33) A. FAESSLER und H. KRÄMER, Doktorarbeit, München 1960.
- 34) A. FAESSLER und M. GOEHRING, Naturwissenschaften 39, 169 (1952).
- 35) A. FAESSLER und P. MECKE, Z.f. Elektrochemie 64, 587 (1960).
- 36) A. FAESSLER, Naturwissenschaften 19, 307 (1931).

- 37) E. ALEXANDER und A. FAESSLER, Z.f. Physik 68, 260 (1931).
- 38) B. KERN, Z.f. Physik 159, 178 (1960).
- 39) E. ZINTL, Ang. Ch. 52, 1 (1939)
- 40) F. LAVES, Naturwissenschaften 29, 244 (1941).
- 41) H. W. KOHLSCHÜTTER, B 75, 45 (1942).
- 42) H. KAUTSKY, Z. anorg. Ch. 117, 209 (1921).
- 43) H. KAUTSKY und G. HERZBERG, Z. anorg. Ch. 134, 135 (1924).
- 44) H. KAUTSKY, Kolloid-Z. 102, 1 (1943).
- 45) E. WIBERG und J. v. BONIN, Doktorarbeit, München 1958.
- 46) G. SCHOTT und D. NAUMANN, Z. anorg. Ch. 139, 135 (1924).
- 47) R. SCHWARZ und F. HEINRICH, Z. anorg. Ch. 221, 277 (1935).
- 48) R. SCHWARZ und P. ROYEN, Z. anorg. Ch. 215, 288 (1933).
- 49) H. KAUTSKY und H. P. SIEBEL, Doktorarbeit, Marburg 1952.
- 50) E. WIBERG und N. WIBERG, Diplomarbeit, München 1959.
- 51) H. W. POST und C. H. HOFRICHTER jr., J. org. Ch. 5, 574 (1940).
- 52) J. R. Van WAZER, Phosphorus and its Compounds, Volume I,
New York 1958, Seite 799.
- 53) G. SCHOTT und W. HERRMANN, Z. anorg. Ch. 288, 1 (1956).
- 54) M. SCHMEISSER, Ang. Ch. 66, 713 (1954).
- 55) E. WIBERG und H. DENK, Diplomarbeit, München 1958.
- 56) R. C. LORD, D. W. ROBINSON und W. C. SCHUMB, A. 78, 1327 (1956).
- 57) A. FAESSLER und H. KRÄMER, Ann. d. Physik 4, 263 (1959).
- 58) H. KAUTSKY, Naturforschung 7b, 177 (1952).
- 59) O. STECHER und G. HOLLER, Privatmitteilung.
- 60) E. BONITZ, B 94, 220 (1961).
- 61) H. KAUTSKY und L. HAASE, Doktorarbeit, Marburg 1952.
- 62) G. SCHOTT und D. NAUMANN, Z. anorg. Ch. 291, 112 (1957).
- 63) R. SCHWARZ und U. GREGOR, Z. anorg. Ch. 241, 395 (1939).
- 64) R. SCHWARZ und U. GREGOR, Ang. Ch. 51, 328 (1938).
- 65) L. WEISS und H. SIEGER, Z. analyt. Ch. 119, 245 (1940).
- 66) A. NEWTON, MDDC 724.
- 67) K. A. KOTSCHESCHKOW, B 62, 996 (1929).

Lebenslauf

Ich wurde am 6.X. 1934 als Sohn des Universitätsprofessors Dr. Egon Wiberg und seiner Frau Doris in Karlsruhe (Baden) geboren. 1939 zogen wir nach München um. In dieser Stadt besuchte ich die ersten 4 Klassen der Volksschule und dann weitere 9 Klassen der Oberrealschule an der Frühlingstrasse. Im Juni 1954 legte ich dort meine Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1954 begann ich an der Universität München das Studium der Chemie. 1956 legte ich das Vordiplom für Chemiker und 1958 das Diplom-chemiker-Hauptexamen ab. Anschliessend arbeitete ich an meiner Diplomarbeit und der hier vorliegenden Doktorarbeit.

